24.10.2005

Allg. Bezeichnung: $p_i = \frac{\partial U}{\partial X_i}$ (X_i=extensive Größe):
die zu X_i konjugierte thermodynamische Variable.

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N_l} = \frac{1}{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_l}} = \frac{1}{T(S(U,V,N_l),V,N_l)} = \frac{1}{T(U,V,N_l)} \tag{3.5}$$

Anmerkung: $T(S,V,N_l)$ andere Funktion als $T(U,V,N_l)$, hier aber gleicher Funktionsname, da anhand der Argumente unterscheidbar, wie bei

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N_l} = \frac{\partial T}{\partial V}(S,V,N_l) \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N_l} = \frac{\partial T}{\partial V}(U,V,N_l)$$

Gesucht: $\frac{\partial S}{\partial V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N_l}$ Verwende $dU = 0, dN_l = 0$ in (3.4):

$$\begin{aligned} 0 =& \frac{\partial U}{\partial S}dS + \frac{\partial U}{\partial V}dV \\ \Rightarrow \qquad dS =& -\frac{\partial U}{\partial V}/\frac{\partial U}{\partial S}dV \\ \Rightarrow \qquad \frac{\partial S}{\partial V} =& -\frac{\partial U}{\partial V}/\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{p(S(U,V,N_l),V,N_l)}{T(S(U,V,N_l),V,N_l)} = \frac{p(U,V,N_l)}{T(U,V,N_l)} \end{aligned} \tag{3.6}$$

Analog:
[AKTIVATOR]
Zeigen Sie:

$$\frac{\partial S}{\partial N_l} = -\frac{\mu(U,V,N_l)}{T(U,V,N_l)} \tag{3.7}$$

$$\Rightarrow \quad dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \sum_l \frac{\mu_l}{T}dN_l \tag{3.8}$$

Anmerkung: Das hätte man auch erhalten können, indem man (3.4) nach dS “auflöst” $\rightarrow$ man kann mit Differentialen elementar rechnen.

Def.: Die Funktionen $T(S,V,N_l), p(T,V,N_l), \mu_l(S,V,N_l)$ bzw. $T(U,V,N_l), p(U,V,N_l), \mu(U,V,N_l)$ eines Systems nennt man TD Zustandsgleichungen.
Manchmal, aber nicht immer, kann man die Zustandgleichung auflösen, z.B. $T(S,V,N)$ nach $S = S(T,V,N) \Rightarrow p(S(T,V,N),V,N) = p(T,V,N)$.

Beispiel: Zustandsgleichung des idealen Gases

$$p = \frac{N}{V}RT \tag{3.9}$$

3.2 Fundamentale Eigenschaften von T, p und μ_l

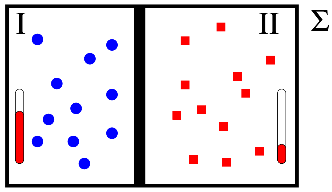
Seien X_i die extensiven Größen S,V,N_l. Kurzform $U(X_l) = U(S,V,N_l)$. Für konjugierte Variablen p_i (T,p,μ_l) gilt:

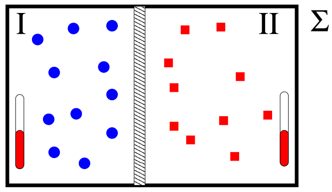
$$p_i(\lambda X_l) \overset{\text{Def.}}{=} \frac{\partial U(\lambda X_l)}{\partial \lambda X_i} \overset{\text{Kettenregel}}{=} \frac{\partial U(\lambda X_l)}{\partial X_i}/\frac{d(\lambda X_i)}{dX_i} \overset{U \text{ homogen Grad 1}}{=} \frac{1}{\lambda}\frac{\partial \lambda U(X_l)}{\partial X_i} = p_i(X_l)$$

$\Rightarrow p_i$'s sind homogene Funktionen vom Grade 0 $\rightarrow$ Intensitätsgrößen

AKTIVATOR:
Beweisen Sie:
Satz: Sind $F(x_1 \dots x_n)$ homogen vom Grade n und $x_i = \phi(y_1 \dots y_n)$ homogen vom Grade 1, so ist $\tilde{F}(y_1 \dots y_n) = F(\phi_1(y_1 \dots y_n), \dots, \phi_n(y_1 \dots y_n))$ homogen vom Grade n.

$\Rightarrow$ auch p_i für S als Funktion von U, V, N_l Intensitätsgrößen.





Betrachte $\Sigma = \Sigma_I \cup \Sigma_{II}$ isoliert, Σ_I, Σ_{II} einfach, mit isolierender Wand dazwischen. Dann: Wand wärmedurchlässig U_I, U_{II} variabel mit $U_I + U_{II} = U \rightarrow$ warte Gleichgewicht ab
$\Rightarrow S(U_I) = S_I(U_I, V_I, N_{l,I}) + S_{II}(U - U_I, V_{II}, N_{l,II})$ maximal!
$\Rightarrow$ (Annahme: keine Randmaxima)

$$0 \stackrel{!}{=} \frac{dS}{dU_I} = \frac{\partial S_I}{\partial U_I} + \frac{\partial S_{II}}{\partial U_I} = \frac{\partial S_I}{\partial U_I} - \frac{\partial S_{II}}{\partial U_{II}} = \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \tag{3.10}$$

$\Rightarrow$ Temperaturausgleich $T_I = T_{II}$!

Analog mit Lagrangeschen Multiplikatoren:
Betrachte $\tilde{S}(U_I, U_{II}; \lambda) \equiv S(U_I, U_{II}) - \lambda U(U_I, U_{II})$ und variiere U_I, U_{II} frei
$\Rightarrow$

$$\begin{aligned} 0 = d\tilde{S} &= d(S_I - \lambda U_I) + d(S_I I - \lambda U_{II}) \\ &\stackrel{dV=dN_l=0}{=} \left(\frac{\partial S_I}{\partial U_I} - \lambda\right) dU_I + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial U_{II}} - \lambda\right) dU_{II} \end{aligned}$$

Da dU_I, dU_{II} unabhängig
$\Rightarrow$ beide $(\dots) = 0$

$$\Rightarrow \quad \frac{1}{T_I} = \lambda = \frac{1}{T_{II}}$$

Nun: Wand wird völlig entfernt:
$\Rightarrow S = S_I(U_I, V_I, N_{l,I}) + S_{II}(U_{II}, V_{II}, N_{l,II}) \rightarrow \max$
$2(L{+}2)$ Argumente und $L{+}2$ Nebenbedingungen $X_{I,j} + X_{II,j} = X_j$ =const ($j = 1, \dots, L{+}2$)
Lagrange Multiplikatoren λ_j mit $\tilde{S} = S - \sum_j \lambda_j X_j$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad 0 = d(S - \sum_j \lambda_j X_j) &= d(S_I - \sum_j \lambda_j X_{I,j}) + d(S_{II} - \sum_j \lambda_j X_{j,II}) \\ &= \sum_j \left(\frac{\partial S_I}{\partial X_{I,j}} - \lambda_j\right) dX_{I,j} + \sum_j \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial X_{II,j}} - \lambda_j\right) dX_{II,j} \end{aligned}$$

Alle $dX_{I/II,j}$ unabhängig

$$\Rightarrow \quad \frac{\partial S_I}{\partial X_{I,j}} = \lambda_j = \frac{\partial S_{II}}{\partial X_{II,j}} \tag{3.11}$$

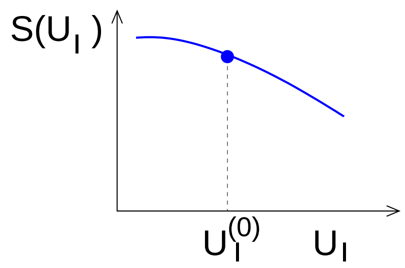
Ausgleich aller intensiven Größen p_j: $T_I = T_{II}$, $p_I = p_{II}$, $\mu_{I,l} = \mu_{II,l}\, \forall l$.

Korrelat:
Gibt es ortsabhängige Intensitätsgrößen eines einfachen Systems
$\Rightarrow$ kein Gleichgewicht.

Wenn nicht alle inneren Hemmungen abgebaut werden:
Aufhebung der Hemmung für X_j mit $X_{I,j} + X_{II,j} = X_j$ =const
$\Rightarrow$ (3.11).

Hinweis: Wärme-Isolation ($Q = 0$) heißt nicht $U_{I,II}$ =const, da z.B. bei Verschiebung der Wand Arbeit verrichtet werden kann.

T-Ausgleich Experiment:
Annahme $T_I > T_{II}$
(3.10) $\Rightarrow$ anfänglich bei $(U_I^{(0)}, U_{II}^{(0)})$: $\frac{\partial S}{\partial U_I} = \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} < 0$
Annahme: Maximum eindeutig + nicht auf Rand
Maximum bei $U_I^{\max} < U_I^{(0)} \Rightarrow \Delta U_I = U_I^{\max} - U_I^{(0)} < 0$
Da Arbeit $A = 0 \Rightarrow Q_I = \Delta U_I < 0$
$\Rightarrow$ Wärme fließt vom heißerem zum kälteren System
(Bestätigung der Erfahrung)



Analog (Beweis später):
Bei isothermen+undurchlässigem Druckausgleich: Volumen des Systems mit höherem Druck wächst auf Kosten des anderen Systems
Bei isothermen+starren μ_j-Ausgleich: Materie fließt von System mit höherem μ_j zum anderen System.

3.3 Konsequenzen der Homogenität

Fundamentalgleichung homogen vom Grad 1
Eulersche Beziehung (2.3)

$$\Rightarrow \quad 1 \times S = \frac{\partial S}{\partial U}U + \frac{\partial S}{\partial V}V + \sum_l \frac{\partial S}{\partial N_l}N_l \stackrel{(3.5)-(3.7)}{=} \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \sum_l \frac{\mu_l}{T}N_l \tag{3.12}$$

Also (analog/umformen):

$$U = TS - pV + \sum_l \mu_l N_l = \sum_i p_i X_i \tag{3.13}$$

Somit: Kennt man alle $L+2$ Zustandsgleichungen $p_i = p_i(X_j)$
dann (3.13) $\Rightarrow$ Fundamentalgleichung

Zustandsgleichung homogen vom Grade 0
Eulersche Beziehung (2.3), Bsp. für $T(U, V, N_l)$

$$\frac{\partial T}{\partial U}U + \frac{\partial T}{\partial V}V + \sum_l \frac{\partial T}{\partial N_l}N_l = 0 \tag{3.14}$$

$$
\begin{aligned}
(3.13) \Rightarrow \quad dU &= d(TS - pV + \sum_l \mu_l N_l) \\
&= TdS - pdV + \sum_l \mu_l dN_l + SdT - Vdp + \sum_l N_l d\mu_l
\end{aligned}
$$

Mit (3.4) ($dU = TdS - pdV + \sum_l \mu_l dN_l$)

$$
SdT - Vdp + \sum_l N_l \mu_l = 0 \tag{3.15}
$$

[AKTIVATOR]
Zeigen Sie analog:

$$
Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_l N_l d\left(\frac{\mu_l}{T}\right) = 0 \tag{3.16}
$$

(3.15) und (3.16): <u>Gibbs-Duhem-Relationen</u>