

Es existiert eine Funktion, genannt Entropie S , der extensiven Parameter $U^{(1)}, V^{(1)}, N_k^{(1)}; U^{(2)}, \dots$ mit folgenden Eigenschaften:

Die Werte, die die extensiven Parameter annehmen, wenn die Zwangsbedingungen entfernt werden, maximieren die Entropie.

$S = S(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_k^{(\alpha)})$ heißt Fundamentalgleichung des Systems. Sie enthält die vollständige Information über das thermodynamische Verhalten des Systems.

5.6.

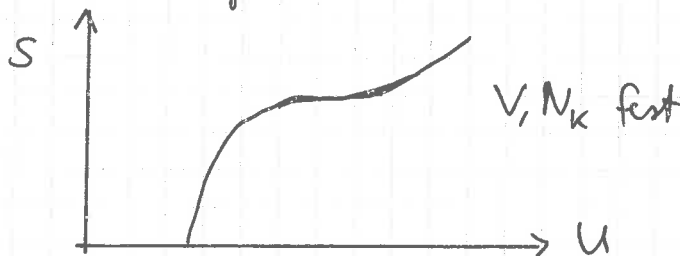
Postulat II:

i) Die Entropie eines zusammengesetzten Systems ist gleich der Summe der Entropien der Einzelsysteme:

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)} \quad (1.3)$$

$$S^{(\alpha)} = S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}), \alpha \text{ fest} \quad (1.4)$$

ii) Die Entropie ist eine kontinuierliche, differenzierbare und monoton steigende Funktion der inneren Energie U :



c) Folgerungen

• Aus i) $\lambda > 0$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda^r S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (1.5)$$

S ist eine homogene Funktion erster Ordnung der extensiven Parameter

S(U, V, N) = N S(u, v, 1) =: N s(u, v) (1.6) Entropie pro Mol

S(U, V, N1...Nr) = N S(u, v, x1...xr-1) (1.7) Molenbrüche

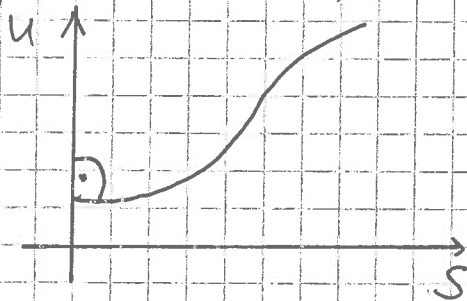
Aus ii)

(dS/dU)_{V, N1...Nr} > 0 (1.8)

bedeutet: S ist Funktion von U, V, N1...Nr

Außerdem: S ist bezüglich U invertierbar

U = U(S, V, N1...Nr) (1.9)



Alternative Form der Fundamentalgleichung

- S ist ein neuer thermischer Parameter < zusätzlich zu mechanischen, elektrischen und chemischen Parametern >
Statistische Bedeutung der Entropie: später

1.6 Nernstpostulat (3. Hauptsatz)

eingeführt 1907, erfordert Quantenstatistik zum Beweis

• Für jeden Wertesatz V, N_1, \dots, N_r gilt:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} = 0 \quad \text{bei } S=0 \quad (1.10)$$

• Dies charakterisiert den absoluten Nullpunkt der Temperatur

< S hat einen eindeutigen Nullpunkt, im Gegensatz zu U >

2 Gleichgewichtsbedingungen

2.1. Konjugierte Variable

• Differentielle Form der (alternativen) Fundamentalggleichung:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} dN_j \quad (2.1)$$

< Taylorentwicklung bis zur ersten Ordnung:

$$dU = U(S+dS, V+dV, N_k+dN_k) - U(S, V, N_k) >$$

• Bezeichnungen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, \dots, N_r} \stackrel{(1.8)}{=} T(S, V, N_1, \dots, N_r) \stackrel{(1.10)}{\geq 0} \quad (2.2)$$

„Temperatur“, konjugiert zu S

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N_1, \dots, N_r} \stackrel{\text{vgl. (1.2)}}{=} P(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.3)$$

„Druck“, konjugiert zu V

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} =: \mu(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.4)$$

chemisches Potential der Komponente j, konjugiert zu N_j

• Konsequenz:

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r \quad (2.5)$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\delta W}$
 $\underbrace{\hspace{5em}}_{\delta W_{\text{mech}}} \quad \underbrace{\hspace{5em}}_{\delta W_{\text{chem}}}$

• Konstante Molzahlen ($dN_j = 0$)

$$TdS = dU + PdV \stackrel{(1.2)}{=} \delta Q \quad (2.6)$$

• $\delta W, \delta Q$: Es gibt keine Funktionen $W(S, V, N_k)$ und $Q(S, V, N_k)$ mit

$$dW = \underbrace{0}_{\frac{\partial W}{\partial S}} dS - \underbrace{P}_{\frac{\partial W}{\partial V}}(S, V, N_k) dV + \sum_{j=1}^r \underbrace{0}_{\frac{\partial W}{\partial N_j}} \mu_j dN_j \quad (2.7)$$

$$dQ = \underbrace{T}_{\frac{\partial Q}{\partial S}} dS + \underbrace{0}_{\frac{\partial Q}{\partial P}} dV + \sum_{j=1}^r \underbrace{0}_{\frac{\partial Q}{\partial N_j}} dN_j \quad (2.8)$$

/2

2.2. Zustandsgleichungen

• Nennt man die Beziehungen

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.9)$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.10)$$

$$\mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.11)$$

sind zusammen äquivalent zu der (alternativen) Fundamentalgleichung (1.9).

2.2' Entropische Formulierung

• Löse (2.5) nach dS auf:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \sum_{j=1}^r \frac{\mu_j}{T} dN_j \quad (2.14')$$

• Beginne mit $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$ (1.4):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N_1, \dots, N_r} dV \quad (2.15')$$

$$+ \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial S}{\partial N_j} \right)_{U, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} dN_j$$

Bezeichnung

$$=: \left(\frac{1}{T} \right) (U, V, N_1, \dots, N_r) dU - \left(\frac{P}{T} \right) (U, V, N_1, \dots, N_r) dV$$

$$- \sum_{j=1}^r \left(\frac{\mu_j}{T} \right) (U, V, N_1, \dots, N_r) dN_j \quad (2.16')$$

• Vergleiche (2.14') und (2.16'):

$$\left(\frac{1}{T} \right) (U, V, N_1, \dots, N_r) = \frac{1}{T(S(U, V, N_1, \dots, N_r), V, N_1, \dots, N_r)} \quad (2.17')$$

usw für $\left(\frac{P}{T} \right), \left(\frac{\mu_j}{T} \right)$

• NB!

$$dS \stackrel{(2.5)}{=} \stackrel{(2.10)}{=} \frac{1}{T} (dU - dW) = \frac{1}{T} dQ \quad (2.18')$$

$\frac{1}{T}$: integrierender Faktor

• Dimension der Entropie: Energie durch Temperatur

• Mit (1.5) <S homogene Funktion erster Ordnung> folgt:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.12)$$

• Aus (2.2)-(2.4) folgt:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.13)$$

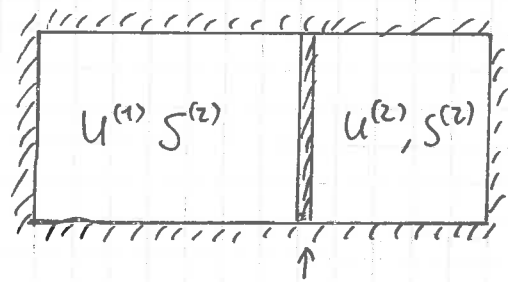
ebenso für P und μ_j :

Homogene Funktionen nullter Ordnung oder „intensive“ Größen

U, V, N _k	U, V, N _k
T, P, μ_k	T, P, μ_k

$\lambda U, \lambda V, \lambda N_k$
T, P, μ_k

2.3. Thermisches Gleichgewicht



fest, materiell durchlässig, wärmeleitend

• isoliertes System:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{const} \quad (2.14)$$

• PI: $U^{(1)}$ und $U^{(2)}$ stellen sich so ein, dass S extrem wird, also $dS_{\text{total}} = 0 \quad (2.15)$

• P II : S ist additiv :

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N_k^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N_k^{(2)}) \quad (2.16)$$

• Daraus folgt :

$$dS = \frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)} = \frac{dU^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{dU^{(2)}}{T^{(2)}} \quad (2.17)$$

• Wegen (2.14) ist $dU^{(2)} = -dU^{(1)}$, also

$$dS = \left\{ \frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right\} dU^{(1)} \stackrel{(2.15)}{=} 0 \quad (2.18)$$

• Das thermische Gleichgewicht ist gegeben durch

$$\boxed{\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad , \quad T^{(1)} = T^{(2)}} \quad (2.19)$$

• S sei maximal: Postulat für zu Stabilitätsbedingung (später) erlaubt jetzt schon die Richtung des Wärmeflusses zu bestimmen: Von hoher zu niedriger Temperatur.

2.4. Mechanisches und chemisches Gleichgewicht

• Wände wärmeleitend und beweglich :

Im Gleichgewicht :

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad , \quad p^{(1)} = p^{(2)} \quad (2.20)$$

• Wände wärmeleitend und durchlässig für Moleküle vom Typ 1:

Im Gleichgewicht :

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad , \quad \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} \quad (2.21)$$

2.6. Konsequenzen aus der Homogenität der Fundamentalgleichung

a) Eulergleichung

Mit (2.12):

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda U(S, V, V_1, \dots, N_r)$$

folgt die Eulergleichung: [U als Funktion von λ
Ableitung nach λ , dann $\lambda=1$]

$$U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \dots + \mu_r N_r \quad (2.22)$$

b) Gibbs-Duhem-Beziehung

- Vergleiche Differential von (2.22) mit (2.5), ergibt die
Gibbs-Duhem-Beziehung [Ableitung nach Produktregel]

$$SdT - VdP + N_1 d\mu_1 + \dots + N_r d\mu_r = 0 \quad (2.23)$$

• einkomponentiges System:

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (2.24)$$

$$d\mu = -sdT + v dP \quad (2.25)$$

• μ hängt von T und P ab, $\mu = \mu(T, P)$!