Thermodynamik II Aufgabe 1.02s

Thema: *Homogene Funktionen, Integrale der Fundamentalgleichungen*

Die Fundamentalgleichungen für die Innere Energie eines Stoffgemisches mit k-Komponenten lautet

$$U(S, V, n_1, \ldots, n_k): \qquad \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \, \mathrm{d}n_i \,.$$

Darin sind U, S, V und die Stoffmengen $n_i,\ i = 1, \ldots, k$ der Komponenten extensive und die $\mu_i,\ i = 1, \ldots, k$ intensive Zustandsgrößen. Letztere werden Chemisches Potential der jeweiligen Komponente i genannt.

Zeigen Sie:

a) Die Zustandsgrößen in der Fundamentalgleichung erfüllen auch die folgende integrale Beziehung:

$$U \;=\; T\,S - p\,V + \sum_{i=1}^{k} \mu_i \, n_i$$

Hinweis:

Erste Lösungsmöglichkeit:

- Integreiren Sie die Fundamentalgleichung zunächst bei konstantem Druck und Temperatur.
- Nutzen Sie die Tatsache, dass extensive Zustandsgrößen homogene Funktionen vom Grade 1 sind, wogegen p, T sowie $\mu_i\,,\ i = 1, \ldots, k$ intensive Zustandsgrößen sind.

Zweite Lösungsmöglichkeit:

- Nutzen Sie das Euler-Theorem angewandt auf die Funktion $U(S, V, n_1, \ldots, n_k)$.
- Vergleichen Sie den erhaltenen Ausdruck mit dem totalen Differential von $U(S, V, n_1, \ldots, n_k)$.

b) Die Freie Enthalpie G ist mit der Enthalpie H und der Entropie S durch

$$G = H - TS$$

verknüpft. Zeigen Sie, dass die Beziehungen

- $G = \sum_{i=1}^{k} \mu_i \, n_i$ mit $\mu_i = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j,j\neq i}}$ und
- $\mu_i = \left(\dfrac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j,j\neq i}} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_{j,j\neq i}}$

gelten![1)]

c) Weisen Sie ferner folgenden, als Gibbs-Duhem-Gleichung bezeichneten Zusammenhang

$$S\,\mathrm{d}T - V\,\mathrm{d}p + \sum_{i=1}^{k} n_i \, \mathrm{d}\mu_i \;=\; 0$$

nach!

[1)] Die Schreibweise $\left(\dfrac{\partial f(x_1, x_2, \ldots, x_k)}{\partial x_i}\right)_{x_{j,j\neq i}}$ soll bedeuten, dass die Funktion $f(x_1, x_2, \ldots, x_k)$ partiell nach der Variablen x_i abzuleiten ist, wobei alle anderen Variablen x_j für $j \neq i$ konstant zu halten sind.