

### 3.3. Thermodyn. Potenziale

Ausgangspkt.: Entropiegrundfkt.  $S(U, V, N)$   
eines einfachen thermischen Systems

Ziel: Bestimmung des Gleichgewichtszustandes  
für verschiedene Austauschprozesse  
aus Extremalprinzipien  
(analog zum Potenzial in der Mechanik)

Je nach Austauschprozesse  $\rightarrow$  verschiedene Sätze  
der extensiven  $(S, U, V, N)$  und intensiven  
 $(T, p, \mu)$  Größen als natürlichen Variablen,  
die exp. kontrolliert werden (durch Umgebung aufgeprägt)

zugehörige thermodyn. Pot.  $\rightarrow$  Legendre-Transf.  
der Entropiegrundfkt.  $S(U, V, N)$   
der Energiegrundfkt.  $U(S, V, N)$

Gibbs'sche Fundamentalgl. (aus 1.+2. HS)  
(für reversible Prozesse)

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Entropie  $S(U, V, N) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$

$$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$$

Energie  $U(S, V, N) \Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} = T$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = -p$$

$$\frac{\partial U}{\partial N} = \mu$$

Freie Energie

$$F(T, V, N) = U - TS = -kT \ln Z$$

$$S = k(\beta U - \gamma) = \frac{U}{T} - k\gamma$$

$$U = TS + kT\gamma$$

$$= TS - kT \ln Z$$

$$\Rightarrow dF = \underline{dU} - TdS - SdT = \underline{TdS - pdV + \mu dN} - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N} = -S$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N} = -p$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T, V} = \mu$$

Enthalpie  $H(S, p, N) = \underline{U} + pV$

$$\Rightarrow dH = \underline{TdS - pdV + \mu dN} + pdV + Vdp$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N} = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N} = V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S, p} = \mu$$

Gibb'sche freie Energie  $G(T, p, N) = \underline{U} - TS + pV = kT\gamma$   
(freie Enthalpie)

Durch-Em.  $S = k[\beta(U + pV) - \gamma]$

$$dG = \underline{TdS - pdV + \mu dN} - TdS - SdT + pdV + Vdp$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} = -S$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} = V$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} = \mu$$

Großkanon. Potenzial  $\mathcal{J}(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -kT \ln \Xi = -pV$

großkan. Ent. S =  $k[\beta(U - \mu N) - \ln \Xi]$

$$d\mathcal{J} = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu$$

$$\Rightarrow \left( \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T} \right)_{V, \mu} = -S$$

$$\left( \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial V} \right)_{T, \mu} = -p$$

$$\left( \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial \mu} \right)_{T, V} = -N$$

Maxwell - Relationen:

Thermodyn. Pot. 2x differenziert nach den natürl. Var.:

$$\text{z.B. } \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \Leftrightarrow -\left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, N} = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} \Leftrightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V, N} = \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S, V}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V}$$

$$-\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \Leftrightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$

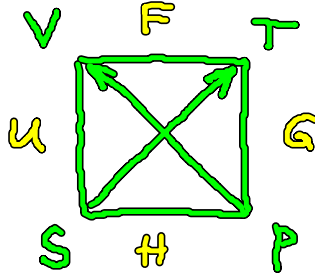
### Machscheema

$$dU = TdS - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$



Einige wichtige Suszeptibilitäten:

isobarer Ausdehnungskoeff.  $\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$

isotherme Kompressibilität  $\kappa_T := -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$

Wärmekapazitäten  
 $\delta Q_n = TdS = C dT$   $C_p := T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$

$$C_v := T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

Zus.hang zwischen  $C_p$  und  $C_v$ :

$$C_v = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

### Physikal. Interpretation der thermodyn. Pot.

- (i) freie Energie: Für isotherme <sup>(dT=0)</sup> rev. Prozesse ist  $dF = d(U - TS) = dU - TdS = -pdV = \delta W_n$  <sup>Gibbs</sup> der Anteil der inneren Energie, der <sup>Fund. gl.</sup> in (nutzbare!) Arbeit umgewandelt werden kann.

(ii) Enthalpie : Für isobare rev. Prozesse ist

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV \stackrel{\text{Gibbs}}{=} TdS = \delta Q_r$$

die Erhöhung der inneren Energie durch zugeführte Wärme

(iii) Gibbs'sche freie Energie : Für isobare, isotherme rev. Prozesse mit Teilchenaustausch

(z. B. Transport, chem. Reaktionen) ist

$$dG = d(U - TS + pV) = dU - TdS + pdV = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN^{\alpha}$$

Änderung der Energie durch Teilchenzahländerung (chem. Arbeit)

Aus der Extensivität der Entropie für homog. Makrosysteme (§ 2.6)

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{T} dN^{\alpha}$$

$$\Rightarrow S = \frac{1}{T} U + \frac{pV}{T} - \sum_{\alpha} \frac{\mu_{\alpha}}{T} N^{\alpha}$$

$$G = U - TS + pV = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} N^{\alpha} = G$$

Gibbs-Duhem-Relation

Reine fluide Substanz (Gas oder Flüss., 1 Komp.)

$$G = N\mu$$

bezogen auf 1 Mol :

( $N_A = 6 \times 10^{23}$  Teilchen/mol = Avogadro-Konst.)

$$\boxed{g = \mu} \text{ chem. Pot.}$$

Berechnung des molaren Gibbs'schen freien Energie  $g$ :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v(T, p) \text{ Molvolumen}$$

therm. Zustandsgl. für ideales Gas:

$$v(T, p) = \frac{RT}{p} \quad (R = kN_A \text{ ideale Gaskonst.})$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow g(T, p) &= \int dp v(T, p) + a(T) \quad a \text{ bel. Fkt.} \\ &= RT \ln p + a(T) \end{aligned}$$