

## 5.4 Thermodynamische Potentiale

Zentral in der TD sind totale Differenziale

$$\rightarrow L(x, y, z) \quad dL = X dx + Y dy + Z dz$$

$$(F(T, V, N) \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN)$$

L als thermodyn. Potential interpretieren:

$x, y, z \hat{=}$  vollst. Satz v. Zustandsgrößen

X als Ableitung bestimmt:  $X = \left( \frac{\partial L}{\partial x} \right)_{y, z}$

„Maxwellbeziehung“:  $\frac{\partial L}{\partial x} = X$ ,  $\frac{\partial L}{\partial y} = Y$   
 $\Rightarrow \boxed{\left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y}$

(Vertauschbarkeit der partiellen Ableitungen  $\frac{\partial L}{\partial x} = X$ ,  $\frac{\partial L}{\partial y} = Y$ )

$$\text{z. B.: } -\frac{\partial S}{\partial V} = -\frac{\partial p}{\partial T}$$

• die verschiedenen Potentiale:

(i) innere Energie  $E(S, L_\alpha)$  als fd Potential

$$dE = T dS - \sum_{\alpha} \underbrace{M_{\alpha}}_{\substack{\uparrow \\ \text{Kräfte}}} d \underbrace{l_{\alpha}}_{\substack{\uparrow \\ \text{Felder}}} \quad (M_{\alpha} = P, \mu; \quad l_{\alpha} = V, N)$$

Variablen

Potential eigenschaften:  $E = E(\tilde{S}, \tilde{L}_\alpha)$   $(-p = (\frac{\partial E}{\partial V})_S)$

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial \tilde{S}}\right)_{L_\alpha = \text{const}} ; -M_\alpha = \left(\frac{\partial E}{\partial L_\alpha}\right)_{L_{\beta \neq \alpha} = \text{const}}$$

Maxwellbeziehung:  $S, L_\alpha = V, N$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

→ Zustandsgleichung:  $T = T(S, N, V)$   
 $p = p(S, N, V)$

(ii) Entropie  $S(E, L_\alpha)$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} \sum_\alpha M_\alpha dL_\alpha \quad (M_\alpha = p_i - \mu ; L_\alpha = V, N)$$

Potential eigenschaften:  $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{L_\alpha = \text{const}}$

$$\left(\text{z.B. } \frac{1}{T} p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, L_\beta}\right) \quad \frac{1}{T} M_\beta = \left(\frac{\partial S}{\partial L_\beta}\right)_{L_{\alpha \neq \beta}, E = \text{const}}$$

Maxwellbeziehung:

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{p}{T}\right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T}\right)_{E, N} \quad \begin{matrix} p(E, N, V) \\ T(E, N, V) \end{matrix} \rightarrow \text{Zustandsgl.}$$

(iii) Freie Energie  $F(T, V, N)$

Ab jetzt Stoffgemisch  $\rightarrow \{N_i\}$  als  $\{h_\alpha\}$

chem. Arbeit  $\rightarrow$  Volumenarbeit

$$F(T, V, N) = E - TS \quad h_\alpha = V, N_i$$

$$dF = dE - TdS - SdT$$

$$\text{mit } dE = TdS - \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dh_{\alpha}$$

mehrere  
Teilchen  
sorten

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Pot. eigenschaften:  $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, N_i} = -S$   $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_i} = -P$

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

Maxwellbez.:  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_i} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N_i}$

(iv) Enthalpie  $H(S, P, N_i)$

$$H(S, h_\alpha) = E + pV$$

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

$$dE = \dots = T dS + V dp + \sum_i \mu_i dN_i$$

Potential eigen-schaften:  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N_i} = T$ ,  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N_i} = V$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_j} = \mu_i$$

Maxwell bez. 1  $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S, N_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p, N_i}$

(v) Freie Enthalpie  $G(T, p, N_i)$

$$G(T, p) = E - TS + pV$$

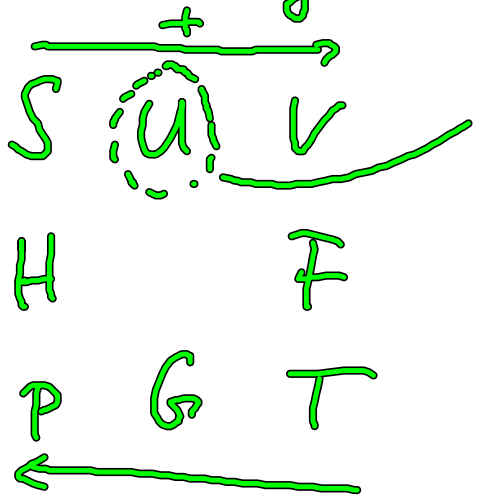
$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i$$

Pot. eigen-schaften:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p, N_i} = -S$$
,  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T, N_i} = V$ ,  $\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_p = \mu_i$

Maxwell bez. 2:  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T, N_i} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, N_i}$

(vi) Merkhregel: Guggenheim Quadrat



,  $\hat{=}$  E Die Ableitung eines Pot. nach einer Variablen ergibt die in der gegenüberliegenden Ecke befindliche Variable. VZ durch Pfeile gegeben.

„Suff“ Gilt Physik bei großen Daten“

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V, \quad -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S$$

(vii) Großkan. Pot.  $\mathcal{J}(T, V, \mu)$

$$\mathcal{J}(T, V, \mu) = \overline{F} - \sum \mu_i N_i$$

$$d\mathcal{J} = -S dT - p dV - \sum_i \mu_i dN_i$$

Potentialgl.:  $\left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial T}\right)_{N_i, V} = -S, \quad \left(\frac{\partial \mathcal{J}}{\partial V}\right)_{T, \mu_i} = P$

Maxwell bez.:  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\mu_i, T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\mu_i, V}$

• Bemerkungen:

(a) Es existieren weitere Pot:

$$J(S, V, \mu), K(S, P, \mu), L(T, P, \mu)$$

(b) Anwendung der Pot um Zusammenhang zw. Messung u. Berechnung herzustellen um fol. Eigenschaften zu bestimmen. Durch Legendre-Transform. umformbar:

$E(S, N, V)$ : 1 HS, Auskl. zw. Mech / QM,  
spez. Wärme bei  $V = \text{const}$

$S(E, N, V)$ : mikrokan. Ensemble, Temp. def., Auskl. zw.  
an stat. Phys. (Informationsmaß)  
HS 2 + 3

$\bar{F}(T, N, V)$ : isotherme Prozesse: Arbeit  $\hat{=}$  Änderung  
der freien Energie, kanon. Verteilung,  
stat. Phys.

$G(T, N, P)$ : praktische Anwendung ( $P, T$  leicht zu messen)  
inkonog. System / chem. Reaktionen  
$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, u_j}$$

$H(S, N, p)$ : isobare Prozesse  $c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

$J(T, V, \mu)$ : mikrokan. Ensemble, Quantengas  
Zustandsgr.

(c) td. Potential enthält alle Infos über das System  
(Aufg. der TD ist diese zu berechnen od. Mess-  
vorschriften anzugeben), müssen aber in richtigen  
Variablen geschrieben werden

• Beispiel: innere Energie  $E(S, N, V)$  ist geg.

Def.  $\rightarrow c_{v, p} = ?$  ( $N = \text{const}$ )

$$c_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N} \stackrel{\text{def}}{=} T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}$$

$$\Rightarrow \frac{T}{c_v} = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, N}$$

$$\Rightarrow c_v = \frac{\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N}}{\left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{V, N}}$$

Wärmelep.  $c_v$   
aus dem td.  
Pot.  $E(S, N, V)$

• bekannt:  $c_p = c_v + T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N}$

ges. als Ableitung von  $E(S, N, V)$

$\Rightarrow$

$$c_p = \frac{\frac{\partial E}{\partial S} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}}{\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_S \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2}$$

$\rightarrow$  sowohl  $c_p$  als auch  $c_v$  durch  $E$  beschreiben

(d) Aus Zustandsgl. kann das td. Potential gewonnen werden

Beispiel: id. Gas, berechnen von  $S(E, V, N)$  gibt die Gls

$$pV = NkT \quad \text{und} \quad E = \frac{3}{2} NkT \quad \text{geg.}$$

$$\text{Gibbs: } T dS = dE + p dV \quad (N = \text{const})$$

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

$$dS = \frac{\frac{3}{2} Nk}{E} dE + \frac{NkT}{V T} dV$$

$$\text{Integration: } S - S_0 = \ln\left(\frac{E}{E_0}\right)^{\frac{3}{2} Nk} + \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) Nk$$

$$\ln\left(\frac{E}{E_0}\right) = \frac{S - S_0}{\frac{3}{2} Nk} - \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{2}{3}\right)$$

$$E - E_0 = \exp\left[\frac{S - S_0}{\frac{3}{2} Nk}\right] \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}$$



Probe:  $-p = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} = \dots = \frac{E}{V} \left(-\frac{2}{3}\right) \Rightarrow p = \frac{2}{3} \frac{E}{V}$

(e) Berechnung aller td. Potentiale aus einem bekannte Potential ist ungl.

• Beispiel:  $E(S, V, N) \longrightarrow G(N, T, p) = E - TS + pV$

$G(S, V, N) = E(S, V, N) - \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} S - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} V$   
falsche Variable

$G$  ist kein td. Pot da nicht in seinen natürl. Variablen formuliert  $(N, T, p)$

$p(S, V, N) = - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,N} \rightarrow$  nach  $S(p, T, N)$  auflösen

$T(S, V, N) = - \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} \rightarrow$  nach  $V(p, T, N)$  auflösen

dann ist  $G = G(S(p, T, N), V(p, T, N), N)$

## 5.5 Extremalwerte der td. Potentiale

• Aussagen über Gleichgewichts (GG) zustände?

ZHS: In abgeschlossenem System nimmt die Entropie  $S(E, V, N)$  einen Maximalwert  $S_{max}$  an.

$\rightarrow$  Extremalwert aufgabe:

$S = \max$  unter  $\underbrace{E, V, N = \text{const}}_{\text{sticht abgeschlossenes System}}$  zu bestimmen

Analogie zur Mechanik: Extremalprinzip bei Wirkung

(i) Ein (abgeschl.) td. System befindet sich im GG Zustand, wenn bei jeder virtuellen Veränderung die Entropie gleich bleibt

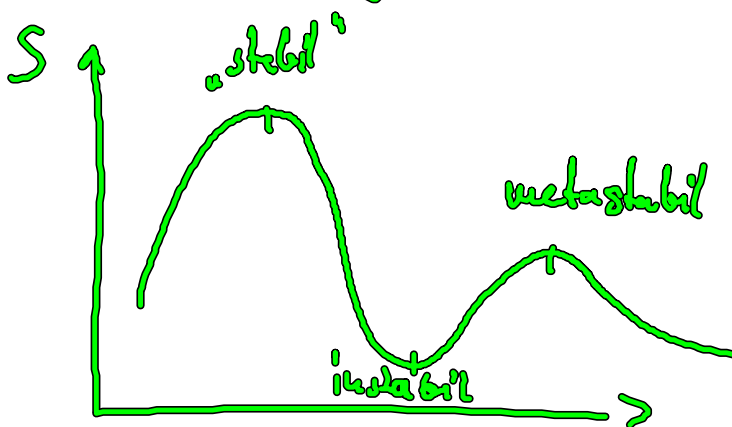
$$\underbrace{(\delta S)_{E, V, N}}_{\text{GG Bedingung}} = 0$$

$$\underbrace{\delta E = 0, \delta V = 0}_{\text{jede virt. Veränderung muss mit diesen NB verträglich sein}}$$

(ii) damit Maximum vorliegt

$$(\delta^2 S)_{E, V} < 0 \quad \text{„Stabilitätsbedingung“}$$

(iii) Zeichnung von Extrem

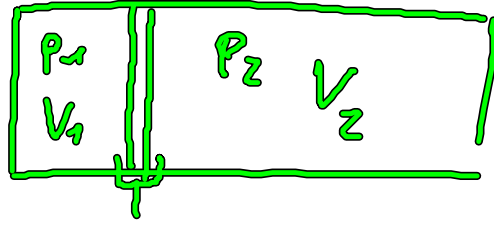


innere Parameter  $\chi$

• Zustände des gehemmten GG

Unterbrechen äußer Hemmungen den Ablauf von Prozessen oder laufen Prozesse so langsam ab, daß man innerhalb der Meßgenauigkeit keine Zustandsänderung feststellen kann, spricht man von  $Z$  des gegebenen GG.

Beispiel:



Kolben

2 Teile mit  $V = \text{const}$   
 $\delta V_1, \delta V_2$  als  
 ungl. virt. Verschiebung

Virtuell. Verschiebung in TD:

innere Systemparameter über „apparativen Hemmungen“ im Einklang mit NB.

geleistete Arbeit vom Gas:

$$dA = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = -(P_1 - P_2) dV_1 - P_2 dV$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE - dA}{T} = \frac{1}{T} dE + \frac{P_2}{T} dV + \frac{P_1 - P_2}{T} dV_1$$

$$(dS)_{V, E} = \frac{P_1 - P_2}{T} \delta V_1 \stackrel{!}{=} 0$$

Verallgem. auf System im N GG:

$$dS \geq 0$$

mit Wärme-  
zufuhr  
 $\frac{dQ}{T}$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

→ Folgerung aus Potentiale

$$\underbrace{T dS \geq dQ}_{\text{ZHS + Wärme}} = \underbrace{dE + p dV - \mu dN}_{\text{1HS f. vers. Potentiale}}$$

$$T dS \geq dQ = dH - V dp - \mu dN \quad (H = E + pV)$$

$$T dS \geq dQ = dF + T dS + S dT + p dV - \mu dN$$

$$T dS \geq dQ = dG + T dS + S dT - V dp - \mu dN$$

→ folgt für Maximumbed. der Potentiale

$$dE \leq T dS - p dV + \mu dN \Rightarrow (\delta E)_{S, V, N} = 0, \quad (\delta^2 E)_{S, V, N} > 0$$

$$dH \leq T dS - V dp + \mu dN \Rightarrow (\delta H)_{S, p, N} = 0, \quad (\delta^2 H)_{S, p, N} > 0$$

$$dF \leq -S dT - p dV + \mu dN \Rightarrow (\delta F)_{T, V, N} = 0, \quad (\delta^2 F)_{T, V, N} > 0$$

$$dG \leq -S dT + V dp + \mu dN \Rightarrow (\delta G)_{T, p, N} = 0, \quad (\delta^2 G)_{T, p, N} > 0$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{GG Bed}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Stab. bez.}}$

• Bemerkung:

(a) alle angeg. Prozesse  $\hat{=}$  versch. phys. Situationen

(i) es gibt keine f. alle GG Zustände gültige GG. bed.

(e) Für eine Reihe v. exp vorgeg. NB lassen sich td. Pot finden, die im GG Zustand Extremalwert annehmen