

# 17: Thermodynamische (td) Potentiale

Zentral in der Thermodynamik (TD) sind totale Differentiale der Art:

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

Beispiel: Freie Energie  $F(V, N, T)$

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{N, T} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} dN + \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{N, V} dT$$

zu vergleichen mit

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

(aus dem 1. Hauptsatz)

allgemeines  $L(x, y, z)$  als thermodynamisches Potential interpretieren, und  $\{x, y, z\}$  als einen vollständigen Satz von

Zustandsgrößen (gewählte Beobachtungsebene)

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

Maxwell-Beziehungen folgen direkt aus dem Satz von Schwarz für hinreichend glatte Funktionen:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial y} \right)_x \right]_y = \left[ \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} \right)_y \right]_x$$

Beispiel:  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

17.1: nun die verschiedenen Potentiale

(i) innere Energie  $E(S, h_\alpha)$  als tot. Pot.

(gesamte für tot. Umwandlungsprozesse zur Verfügung stehende Energie eines physikalischen Systems)

$$dE = T dS - \sum_{\alpha} M_{\alpha} dh_{\alpha} \quad \begin{array}{l} M_{\alpha} \equiv \text{Kraft } (p, -\mu) \\ h_{\alpha} \equiv \text{Felder } (v, \nu) \end{array}$$

Potentialeigenschaften:

$$E = E(S, h_{\alpha}) \quad -p = \left( \frac{\partial E}{\partial v} \right)_S$$

$$\text{und } T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{h_{\alpha} = \text{const.}}, \quad -M_{\alpha} = \left( \frac{\partial E}{\partial h_{\alpha}} \right)_{h_{\beta} = \text{const.}, \beta \neq \alpha}$$

Maxwellbeziehungen:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_{h_{\alpha} = \text{const.}} = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_v \quad \begin{array}{l} \text{Zellonische} \\ \text{Zustandsgleichungen} \end{array}$$

(ii) Entropie (Zustandsgröße des Energieerwartung, Entropie kann in abgeschlossener System nicht abnehmen)

$$S = S(E, h_\alpha) \quad dS = \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} \sum_\alpha M_\alpha dh_\alpha$$

Potentialeigenschaften:

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{h_\alpha = \text{const}} \quad , \quad \frac{P}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, h_\beta \neq V}$$

Maxwellbeziehungen:

$$\frac{\partial}{\partial E} \left( \frac{P}{T} \right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right)_{E, N} \quad \text{Zustandsgleichungen}$$

$$P = P(E, N, V)$$

$$T = T(E, N, V)$$

(iii) Freie Energie (Energie, die benötigt wird, um ein System mit seiner Umgebung bei einer festgelegten Temperatur ins Gleichgewicht zu bringen)

$$F = F(T, N, V) \quad \text{ab jetzt Stoffgemische also } \{N_i\}$$

$$F = E - TS$$

$$dF = dE - (dT)S - TdS$$

$$= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (\text{mehrere Teilchenarten})$$

Potentialeigenschaften:

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

Maxwellbeziehungen:  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N_i} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N_i}$

(iv) Enthalpie (beschreibt den Energieaufwand der Phasenumwandlung benötigt)

$$H = H(S, p, N_i) = E + pV$$

$$dH = dE + p dV + V dp = T dS + V dp + \sum_i \mu_i dN_i$$

Potentialeigenschaften:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p, N} = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S, N_i} = V, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{T, V, N_{j \neq i}} = \mu_i$$

Maxwellbeziehung:

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

(v) Freie Enthalpie (gibt Aufschluss darüber, ob Reaktionen exergonisch (freiwillig) oder endergonisch (unfreiwillig) ablaufen können)

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

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

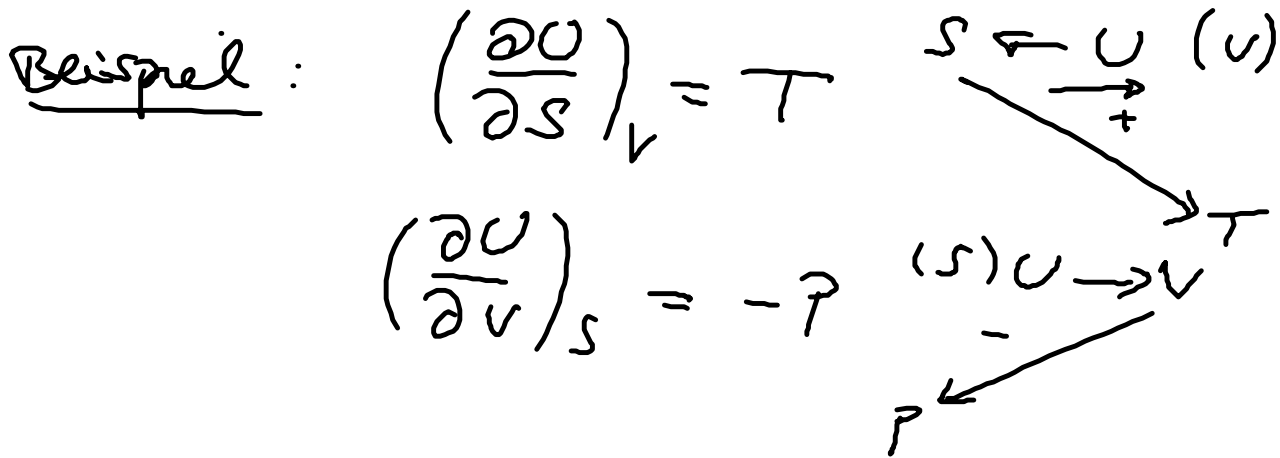
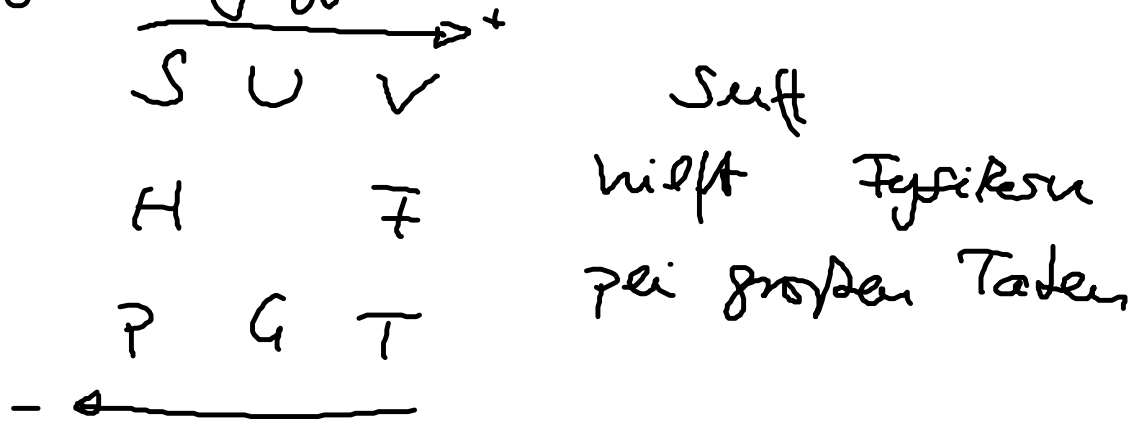
Potentialeigenschaften:

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

Maxwellrelationen:

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

= Merkmittel : Guggenheim - Quadrat



(vii) großkanonisches Potential  
 (Landau-Potential, vorwiegend für  
 irreversible Prozesse in offenen Systemen  
 verwendet)

$$J = J(T, \mu, V) = F - \sum_i \mu_i N_i$$

$$dJ = -S dT - P dV - \sum_i \mu_i dN_i$$

Potentialeigenschaften:

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

Maxwellrelation :

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

### Bemerkungen:

(a) es existieren weitere Potentiale

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

zumeist nicht sinnvoll, da gibb'sche Fundamentale schwierig zu interpretieren sind

(b) Anwendung der Potentiale um Zusammenhang zwischen Messung und Berechnung, um td Eigenschaften zu bestimmen.

über Legendre-Transform:

$E(S, N, V)$ : 1. Hauptsatz, Anschluss zur Mechanik, QM, spezifische Wärme  $V = \text{const}$ .

$S(E, N, V)$ : 2. und 3. HS, mikrokanonisches Ensemble, Temperaturdefinition, Anschluss an die statistische Physik, Informationsmgp

$F(T, N, V)$ : isotherme Prozesse, Arbeit = Änderung der Freien Energie, kanonische Enz., Anschluss an die statistische Physik

$G(N, T, P)$ : praktische Anwendung ( $P, T$ ) leicht messbar, mikrokanonische Systeme, chemische Reaktionen  
(freie Enthalpie)

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

$J(T, V, \mu)$  : großkanonisches Ensemble, Quantenzustände, Zustandsgl.

(c) td Potentiale enthalten alle Information über das System (Aufgabe des TD ist es, diese zu berechnen oder Messvorschriften anzugeben), müssen in den richtigen Variablen geschrieben werden

Beispiel : innere Energie ist gegeben

gesucht :  $c_v := \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N}$  Nicht konstant

$$c_v = \left. \frac{\partial E(N, V, S(T))}{\partial T} \right|_{V, N} = \left( \underbrace{\frac{\partial E}{\partial S}}_{=T} \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}$$
$$= T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V, N}$$

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

und mit  $T = \frac{\partial E}{\partial S}$

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

Wärme Kapazität aus dem td Potential

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

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

(d) aus Zustandsgl. kann das td Potential abgeleitet

Bsp: ideales Gas  $pV = NkT$ ,  $E = \frac{3}{2} NkT$

gibbs  $TdS = dE + p dV$  ( $N = \text{const.}$ )

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

$$dS = \frac{3}{2} \frac{Nk}{E} dE + p \frac{Nk}{Vp} dV$$

Integration:

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

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

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

$$E - E_0 = e^{\frac{S - S_0}{\frac{3}{2} Nk}} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad \text{Potential gefunden!}$$

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



(e) Berechnung der tot. Potentiale aus einem bekannten Potential ist möglich

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

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

nen ist  $G$  so kein totales Differential, da es nicht in seinen natürlichen Variablen definiert ist  $[G(N, T, p)]$

$\Rightarrow$  Zustandsgleichungen explizit nach gemeinsamen Variablen  $E, G$  auflösen

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

## 17.2: Extremalwerte bei tot. Potentiale

• ergeben Aussagen über Gleichgewichtszustände (GG)

2. Hauptsatz: in einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie ein Maximalwert an

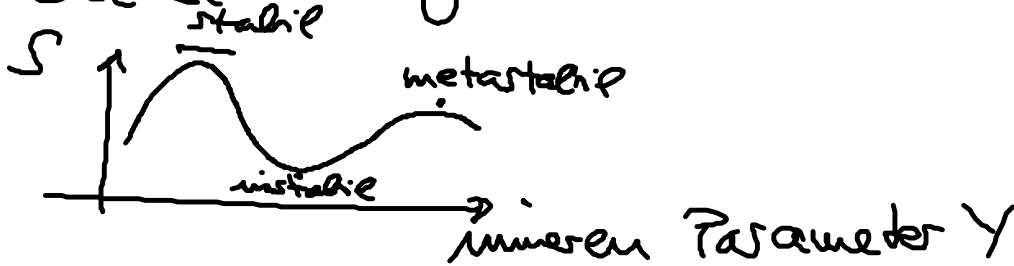
Ziel:  $S_{\max}$  zu bestimmen aus  $S(E, N, V) = \text{const.}$

(Analogie zur Mechanik)

(i) Ein abgeschlossenes System befriedet sich bei GG, wenn bei jeder virtuellen Verdrängung die Entropie gleich bleibt  $(\delta S)_{E, U, N} = 0$

(ii) für Maximum  $(\delta^2 S)_{E, U, N} < 0$   
 $\hat{=}$  Stabilitätsbedingung

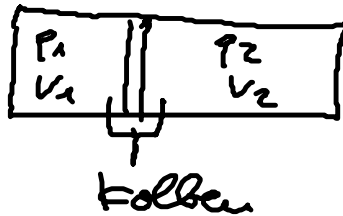
(iii) Bezeichnung von Extrema in der TD



• Zustände des gekehrten GG

Unterbrechen äußere Hemmungen den Ablauf von Prozessen oder laufen Prozesse so langsam ab, dass man innerhalb der Messgenauigkeit keine Zustandsänderung feststellen, spricht man von Zuständen des gekehrten GG

Beispiel:



2 Teile  $V = V_1 + V_2$

$\delta V_1, \delta V_2$  als

virtuelle Verdrängung

geleistete Arbeit von Gas

$$dA = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE - dA}{T}$$

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

$$(\delta S)_{V, E} = \frac{P_1 - P_2}{T} \delta V_1$$

verallgemeinert auf NQG  $dS > 0$  mit Wärmefluss

Folgerungen aus den Potentials:

$$\underbrace{TdS}_{2 \text{ HS} + \text{Wärme}}, \underbrace{dQ}_{1 \text{ HS für verschiedene Potentiale}} = dE + pdV - \mu dN$$

$$TdS \geq dQ = dH - Vdp - \mu dN$$

$$TdS \geq dQ = dF + TdS + SdT + pdV - \mu dN$$

$$TdS \geq dQ = dG + TdS + SdT - Vdp - \mu dN$$

→ ergibt Minimalbedingung f. Potential  
folgende GG-Bedingungen und  
Stabilitätsbedingungen

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

$$dH \leq TdS - Vdp + \mu dN \Rightarrow (\delta H) = 0 \quad (\delta^2 H) > 0$$

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

(Nulladdition)

$$-P_2 dV_1 + P_2 dV_1$$

$$dV_1 + dV_2 = dV$$

$$dF \leq -S dT - p dV + \mu dN \rightarrow (\delta F) \stackrel{!}{=} 0 \quad (\delta^2 F) > 0$$

$$dG \leq -S dT + V dp + \mu dN \rightarrow (\delta G) \stackrel{!}{=} 0 \quad (\delta^2 G) > 0$$

Bemerkung :

- es gibt keine GG Bedingung, die für alle GG Zustände gültig wäre
- alle angegebenen Prozesse entsprechen verschiedenen physikalischen Fixierungen