

17: Thermodynamische (td) Potentiale

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

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

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

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

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:

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

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

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

Potentialeigenschaften:

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

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)

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

$$F = E - TS$$

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

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

Potentialeigenschaften:

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

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:

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

= Merkmalsregel: Gyrfarhein - Quadrat

S U V

Suff

H F

hilft Physikern

P G T

bei großen Tabellen

←

Beispiel: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ $S \leftarrow U(V)$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$ $(S) U \rightarrow V$

(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:

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

Maxwell-Relation:

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

Bemerkungen:

(a) es existieren weitere Potentiale

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

zumeist nicht sinnvoll, da gibb'sche Fundamentel schwierig zu interpretieren wird

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

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, Informationsmg

$F(T, N, V)$: isotherme Prozesse, Arbeit = Änderung des Freien Energie, kanonische En., 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 $\varphi = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

$J(T, V, \mu)$: groß kanonisches Ensemble, Quantenzust, Zustandszahl.

(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

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

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

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 $pV = NkT$, $E = \frac{3}{2} NkT$

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

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

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

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 des tot. Potentiale aus einem bekannten Potential ist möglich

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

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

man 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 Maximumwert an

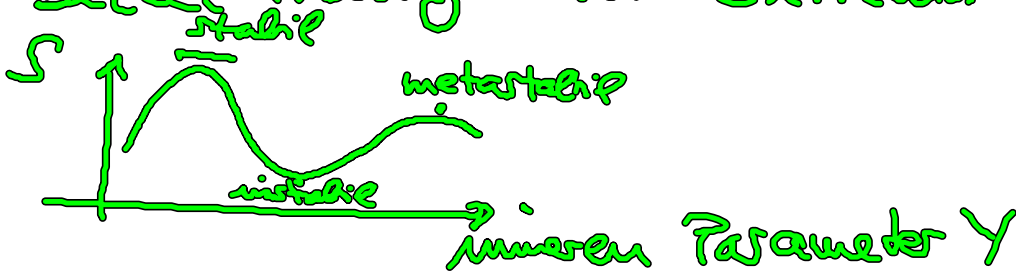
Ziel: S_{\max} zu bestimmen aus $S(E, N, V) = \text{const.}$

(Analogie zur Mechanik)

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

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

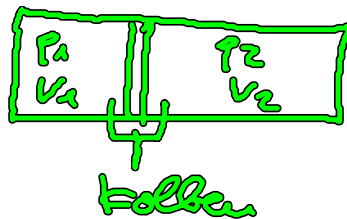
(iii) Bezeichnung von Extrema in der TD



• Zustände der gekehrten GG

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

Beispiel:



z. T. z. $V = V_1 + V_2$

$\delta V_1, \delta V_2$ 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:

$$\underbrace{TdS}_{\text{ZHS + Wärme}} \geq dQ = dE + pdV - \mu dN$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{1 HS für verschiedene Potentiale}}$

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

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

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

→ ergibt Maxwellbedingungen f. Potential

folgende GG-Bedingungen und Stabilitätsbedingungen

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

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

$$dF \leq -SdT - pdV + \mu dN \rightarrow (\delta F) \stackrel{!}{=} 0 \quad (\delta^2 F) > 0$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu dN \rightarrow (\delta G) \stackrel{!}{=} 0 \quad (\delta^2 G) > 0$$

Bemerkung :

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