

3,3 Thermodynamische Potenziale

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

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

Je nach Austauschprozess \rightarrow verschiedene
Sätze extensiver
(S, U, V, N)
oder intensiver (T, p, μ)
Größen als natürliche
Var. \uparrow
Umgebung

Zugehörige thermodyn. Pot. \rightarrow ggf. Legendre-Transform
der Entropiegrundfkt. $S(U, V, N)$ Massieu-
fkt.
oder Energiegrundfkt. $U(S, V, N)$ *

Gibbs'sche Fundamentgleichung (aus 1. + 2. HS)
(für rev. Prozesse)

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

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

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

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

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

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

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

$$S = k(\beta U - \psi)$$

$$\psi = -\ln Z$$

Freie Energie $F(T, V, N) = U - TS \stackrel{\downarrow}{=} -kT \ln Z$

$$dF = dU - \underline{TdS} - SdT = \cancel{TdS} - PdV + \mu dN - \cancel{TdS} - SdT$$

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

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

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

Enthalpie $H(S, p, N) = U + pV$

$$dH = TdS - \cancel{PdV} + \mu dN + \cancel{PdV} + Vdp$$

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

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

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

Gibbs'sche freie Energie $G(T, p, N) = U - TS + pV$
(freie Enthalpie)

$$dG = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad \uparrow \quad (\text{Druckens.})$$

$$S = k[\beta(U + pV) - \psi]$$

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

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

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

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

$$S = k[\beta(U - \mu N) - \psi]$$

$$\psi = -\ln \Xi$$

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

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

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

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

Maxwell-Relationen

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

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

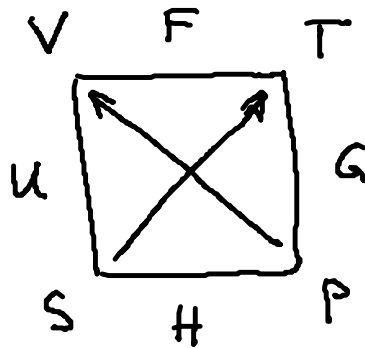
$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N} = \frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S} \iff \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V}$$

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

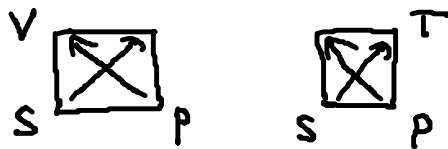
$$-\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = -\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \iff \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$$

Meshdiagramm

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dF &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \\ dH &= TdS + Vdp \end{aligned}$$



Maxwell-Rel. : $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S$



-90° Dreh.

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

Suszeptibilitätsmatrix $\chi^{\mu\nu} = \frac{\partial \langle M^\mu \rangle}{\partial \lambda_\nu} = \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda_\mu \partial \lambda_\nu}$

Einige wichtige Suszeptibilitäten:

isobare 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
 $\delta Q_p = T ds = C_p dT$ $C_p := T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$

Zus.hang zwischen C_p u. C_v :
 $C_v := T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$

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

Physikal. Interpretation der thermodyn. Potentiale

(i) freie Energie: Für isotherme reversible Prozesse ist $dT=0$
 $dF = d(U - TS) = dU - Tds \stackrel{\text{Gibbs}}{=} -pdV = \delta W_r$
 der Anteil der inneren Energie, der in (nutzbare!) Arbeit umgewandelt werden kann

(ii) Enthalpie: Für isobare reversible Prozesse ist $dp=0$
 $dH = d(U + pV) = dU + pdV \stackrel{\text{Gibbs}}{=} Tds = \delta Q_p$

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 homogene Makrosysteme (§ 2.6)

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

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

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

Gibbs-Duhem-Relation

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

$$G = N\mu$$

bezogen auf 1 Mol: $\boxed{g = \mu}$ chem. Pot.
(6×10^{23})

Berechnung der Gibbs'schen freien Energie:

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

ideales gas: $v(T, p) = \frac{RT}{p}$ therm. Zustandsgl.

$$g(T, p) = \int dp v(T, p) + a(T) \quad a \text{ bel. Konst.}$$

$$= RT \ln p + a(T)$$

$$R = k N_A = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad ; \text{ideal Gas konst.}$$

(Avogadro-Konst. $N_A \approx 6 \times 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$)

Zustandsgln.

Aus $S(U, V)$ oder $U(S, V)$ können durch
durch Subst. oder Differenziation die

kalorische Zustandsgl. $U = U(T, V)$

thermische Zustandsgl. $p = p(T, V)$

Wegen des 2. HS sind die beiden Zustandsgl.
nicht unabhängig: $T dS = dU + p dV$ (Gibbs)

$S(T, V)$ und $U(T, V)$:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \frac{p}{T} \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}_{\substack{\text{Maxwell-} \\ \text{rel.}}} - p$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}$$

kalor.

therm. Zust.

z.B.: ideales Gas $pV = nRT$ (n Mol)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -p + T \underbrace{\frac{nR}{V}}_p = 0 \Rightarrow U(T, V) \text{ volumen-} \\ \text{unabhängig!}$$