

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 $E(S, h_\alpha)$ als td Potential

$$dE = T dS - \sum_{\alpha} M_{\alpha} dh_{\alpha} \quad (M_{\alpha} = P, -\mu; h_{\alpha} = V, N)$$

Kräfte Felder Variablen

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Maxwellbeziehung:

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

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

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

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

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

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

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

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

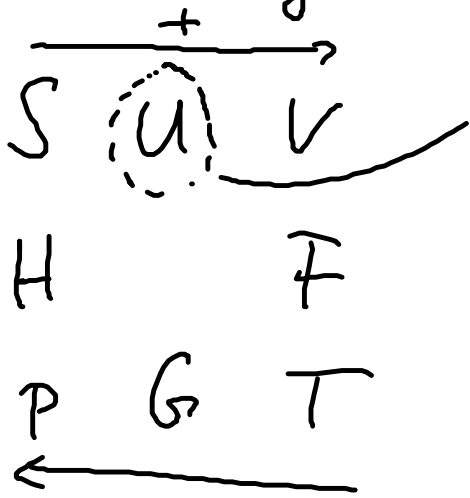
$$dG = -S dT + V dp + \sum_i \mu_i dN_i$$

Pot. eigenschaften:

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

Maxwell bezt. 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.

„Suffizient, Hilft, physikalisch, 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. $\mathcal{J}(T, V, \mu)$

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

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

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, Anschluß zur Mech / QM,
spez. Wärme bei $V = \text{const}$

$S(E, N, V)$: mikrokan. Ensemble, Temp. def., Anschluß
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)
inhomog. System / chem. Reaktionen
$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, u_j}$$

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

$\mathcal{J}(T, V, \mu)$: mikrokan. Ensemble, Quantengas
Zustandsgl.

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

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

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

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

Wärmekap. 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 alle Info

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

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

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

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

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

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

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

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

(e) Berechnung aller td. Potentiale aus einem bekannten 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 Variablen

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) zustand?

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

\rightarrow Extremalwert aufgabe:

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

Analogie zur Mechanik: Extremalprinzip bei Wirkung

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

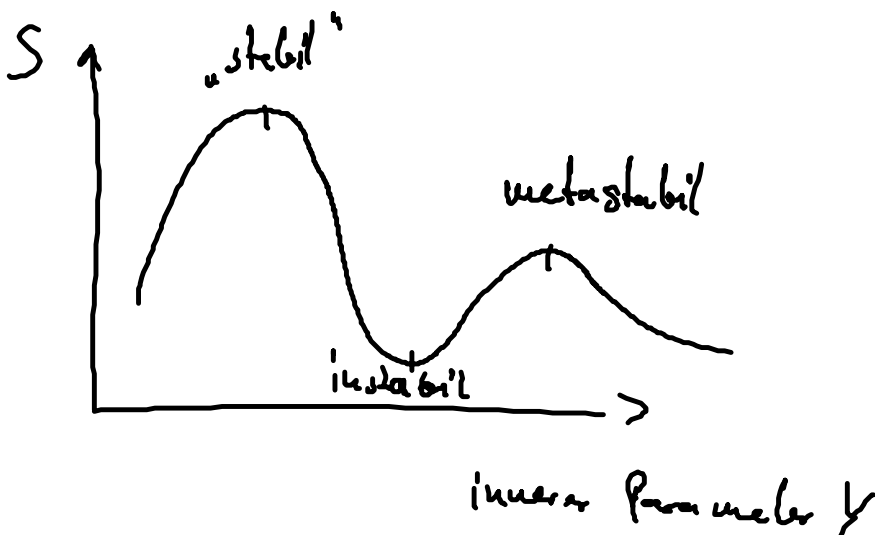
$$\underbrace{(\delta S)_{E, V, N}}_{\text{GG Bedingung}} = 0$$

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

(ii) damit Maximum vorliegt

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

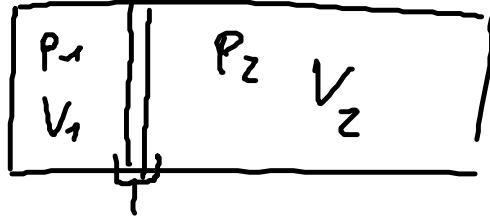
(III) Zeichnung von Extrem



• 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 geklemmten GG.

Beispiel:



Kolben

2 Teile mit $V = \text{const}$

$\delta V_1, \delta V_2$ als

vgl. 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 Maximalbed. der Potentiale

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

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

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

$$dG \leq -S dT + V dp + \mu dN \Rightarrow \underbrace{(\delta G)_{T, p}}_{\text{GG Bed}} = 0, \quad \underbrace{(\delta^2 G)_{T, p}}_{\text{Stabil. bed.}} > 0$$

• Bemerkung:

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

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

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