

## 5.4 Thermodynamische Potentiale

zentral in TD sind totale Differentiale

$$\rightarrow L(x, y, z) \quad dL = X dx + Y dy + Z dz$$
$$(F(T, V, N) \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN)$$

L als td. Potential interpretieren:

$x, y, z \hat{=}$  vollständiger Satz von Zustandsgrößen

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

• Maxwellbeziehung:  $\left. \begin{array}{l} \frac{\partial X}{\partial y} = Y \\ \frac{\partial L}{\partial y} = Y \end{array} \right\} \left( \frac{\partial X}{\partial y} \right)_x = \left( \frac{\partial Y}{\partial x} \right)_y$

(Vertauschbarkeit der part. Ableitung)

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

• 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:  $E = E(S, h_{\alpha})$

$$T = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{h_{\alpha} = \text{const}}; \quad -M_{\alpha} = \left( \frac{\partial E}{\partial h_{\alpha}} \right)_{h_{\beta \neq \alpha} = \text{const}} \quad (-p = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_S)$$

• Maxwellbeziehung:  $S, u_k = U, N$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_N \quad \begin{matrix} T = T(S, N, V) \\ p = p(S, N, V) \end{matrix} \xrightarrow{\text{Zustandsgl.}} (S \text{ konstant})$$

(ii) Entropie  $S(E, u_k)$  als td. Potential

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} \sum_k \mu_k du_k \quad (\mu_k = p, \mu; u_k = U, N)$$

• Potentialeigenschaften:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{u_k = \text{const}}, \quad \frac{1}{T} \mu_k = \left(\frac{\partial S}{\partial u_k}\right)_{E, u_{\neq k} = \text{const}}$$

$$\left(\text{z.B. } \frac{1}{T} p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E, p}\right)$$

• Maxwellbeziehung:  $E, u_k = V$

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{p}{T}\right)_{V, N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T}\right)_{E, N}$$

(iii) Freie Energie  $\bar{F}(T, V, N_i)$  als td. Potential

Ab jetzt Stoffgemische  $\rightarrow \{N_i\}$  als  $\{u_k\}$   
chem. Arbeit  
Volumenarbeit

$$\bar{F}(T, V, N_i) = E - TS \quad u_k = U, N_i$$

$$dF = dE - TdS - SdT \quad \text{mit } dE = TdS - \sum_k \mu_k dn_k$$

$$= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{mehrere} \\ \text{Teilchenarten} \end{array}$$

• Pot. eigenschaften:

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

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

(iv) Enthalpie  $H(S, p, N_i)$  als tot. Potential

$$H(S, \mu_k) = E + pV$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

• Pot. eigenschaften:

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

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

(v) Freie Enthalpie  $G(T, p, N_i)$  als tot. Pot.

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

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

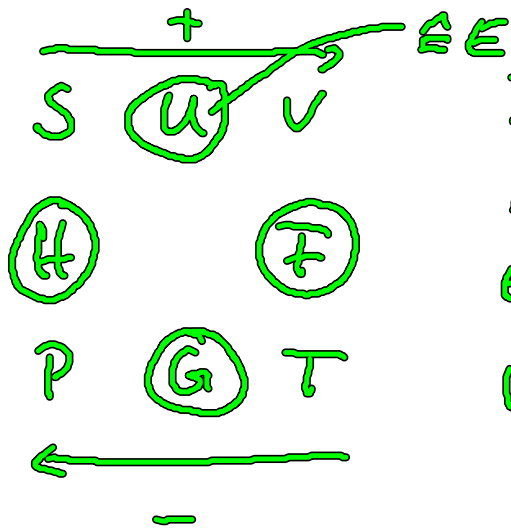
• Pot. eigenschaften:

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

• Maxwell bez.:

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

(vi) Merkregeel: Guggenheimer Quadrat (N=const)



Die Ableitung des Pot. nach einer Var. ergibt die in der gegenüberliegenden Ecke befindliche Variable.

Vorzeichen durch Pfeile gegeben.

„Gibbs' Dilemma“ (Physiker bei großer Hitze)

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

(vi) Großkanon. Potential  $\mathcal{Z}(T, \mu_i, N)$  als td. Pot.

$$\mathcal{Z}(T, \mu_i, N_i) = F - \sum_i \mu_i N_i$$

$$d\mathcal{Z} = -SdT - pdV - \sum_i N_i d\mu_i$$

• Potential eigenschd offen:  $\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T}\right)_{N, \mu} = -S$ ,  $\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \mu}\right)_{T, N} = P$

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

• Bemerkungen:

(a) es existieren weitere Potentiale

$$\mathcal{J}(S, V, \mu), \mathcal{K}(S, P, \mu), \mathcal{L}(T, P, \mu), \dots$$

Schafer: Guggenheim Quadrat  $\rightarrow$  Octaeder ( $N \neq \text{const}$ )

(b) Anwendung der Potentiale um Zusammenhang zw. Messung u. Berechnung herzustellen um td. Eigenschaften zu bestimmen.

Sind durch Legendretrafo umwandelbar

$E(S, N, V)$ : 1HS, Ausschluß an Mechanik/QM  
Spez. Wärme bei  $V = \text{const}$  (Testkörper)

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

$\mathcal{F}(T, N, \mu)$ : isotherme Prozesse: Arbeit  $\neq$  Änderung der freien Energie, kanon. Verteilung, stat. Physik

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

G (T, N, p) : praktische Anwendung (p, T leicht zu messen)  
 $\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}}$  inhomog. Systeme / chem. Reak.

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

(c) tel. Pot. enthält alle Infos über das System, müssen aber in richtigen Var. geschrieben sein

• Beispiel:  $E(S, N, V)$  geg. (aus stat. Physik)

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

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

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

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

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

• bekannt:  $c_p = c_v + T \underbrace{\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N}}_{\text{ges. als Ableitungen von } E(S, N, V)}$

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

$$p = p(S, V, N) \rightarrow dp = \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{VN} dS + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_{S, N} dV$$

$$T = T(S, V, N) \rightarrow dT = \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{VN} dS + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N} dV$$

unter  $V = \text{const.}$ :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{\left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_{VN}}{\left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_{VN}} \\ &= - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \underbrace{\left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{VN}}_{\text{Temp. def.}} \end{aligned}$$

$$\rightarrow \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{VN} = - \frac{\left( \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \right)_N}{\left( \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{VN}}$$

als Part. von E auszudrücken

bei  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_N$  analog

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

$C_p$  und  $C_v$  sind durch  $E$  beschreibbar

(d) Aus der Z.gl. kann das tot. Potential gewonnen werden

- Beispiel: ideale Gas, berechnen von  $S(E, V, N)$   
gibt alle Infos

(kennem Z.gl.:  $pV = NkT$ ,  $E = \frac{3}{2} NkT$  <sup>aus Messung</sup>)

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

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

$$= \frac{\frac{3}{2} Nk}{E} dE + \frac{NkT}{VT} dV$$

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

( $S_0, V_0, E_0$  sind lat. konstant, aber unwichtig, da später Ableitungen von  $E$  betrachten)

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

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

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



(e) Berechnung aller td. Potentiale aus einem bekannten Potential ist mgl.

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

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

folgte Var.

$G$  ist kein td. Potential, da nicht in natürl. Var.

$(N, T, p)$  formuliert ist

daher:  $p(S, V, N) = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, N} \rightarrow$  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 den GG Zustand?

ZHS: In abgeschlossenen Systemen nimmt  $S(E, V, N)$  einen Maximalwert  $S_{\max}$  ein.

→ Extremwertaufgabe: gesamtweise

$S = \max$  unter  $E, V, N$  (oder  $M$ ) = const  
zu bestimmen ↓  
sicher abgeschlossenes System

Analogie zur Mechanik: Extremalprinzip der Wirkung

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

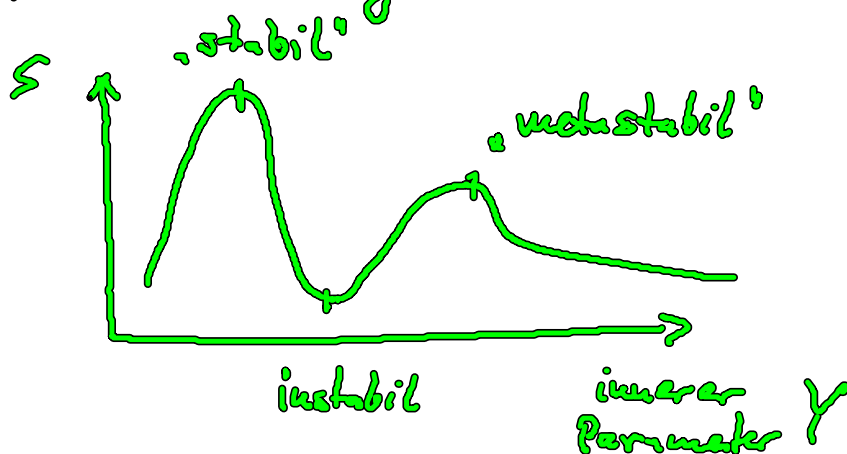
$$\underbrace{(\delta S)_{E, V, N} = 0}_{\text{GG bedingung}}$$

$\delta E = 0, \delta V = 0, \delta M = 0$   
jede virtuelle Verrückung von  $S$   
muß damit verträglich sein

(ii) damit Maximum vorliegt

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

(iii) Bezeichnung der Extrema



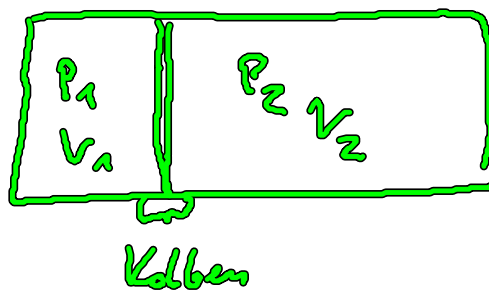
- Zustände des gehemerten GG:

Unterbrechen äußere Hemmungen den Ablauf von Prozessen oder laufen Prozesse so langsam ab, daß man innerhalb der Meßgenauigkeit keine Veränderung feststellen kann, dann spricht man von Zuständen des gehemerten GG.

- virtuelle Verrückung in der TD:

Innere Systemparameter über „apparative Hemmungen“ im Einklang mit NB ( $E = \text{const}$ ,  $M = \text{const}$ ,  $V = \text{const}$ )

- Beispiel:



→ weitere Variablen  
„innere Parameter“

2 Teile mit  $V = \text{const}$  und  $\delta V_1$ ,  $\delta V_2$  als ungl. virtuelle Verrückung

- Gibbsche F. gl. für innere Parameter:

$$T dS = dE + \sum_i \gamma_i dY_i \quad \gamma_i = \left( \frac{\partial S}{\partial Y_i} \right)_{E, V}$$

$$\sum_i \gamma_i dY_i = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2$$

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

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

$$(dS)_{E,V} = \frac{P_1 - P_2}{T} dV_1 \stackrel{!}{=} 0$$

• Verallgem. auf Systeme im NGG:

abgeschlossene Systeme mit Relaxationsprozessen

immer:  $dS \geq 0$  mit Wärme zufließen  $\frac{dQ}{T}$   $dS \geq \frac{dQ}{T}$

→ Folgerung aus Potentials;  
 2 HS mit Wärmezufuhr  
 1 HS für verschiedene Potentiale

$$T dS \geq dQ = dE + p dV - \mu dN$$

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

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

(F = E - TS)

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

(G = H - TS)

→ verschiedene Maximalbed. für Pot.:

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

$$dH \leq Tds + Vdp + \mu dN \rightarrow (\delta H)_{S, p, N} = 0, (\delta^2 H)_{S, p, N} > 0$$

$$dF \leq -SdT - pdv + \mu dN \rightarrow (\delta F)_{T, N} = 0, (\delta^2 F)_{T, N} > 0$$

$$dG \leq -SdT + Vdp + \mu dN \rightarrow (\delta G)_{T, p, N} = 0, (\delta^2 G)_{T, p, N} > 0$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{GG bedingung}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{Stabilitätsbed}}$

Auswertung im nächsten Kapitel

- Bemerkung:

(a) alle angegebenen Prozesse entsprechen versch. physik. Situationen

(G = max für Systeme im GG wenn  $p, T, \mu = \text{const}$ )

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

(c) Für vorgegebene NB lassen sich td. Potentiale finden, die <sup>im</sup> GG extremal werden