

Thermodynamische Potentiale u. Ensemble

Innere Energie (über konservative Kräfte)

alle ändern durch Legendre Transformation.

$$f^*(p) = -px + f(x)$$

eigentlich: $\max_x (px - f)$

f konvexe Funktion

$$f(x, y) \Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

$$= u dx + v dy$$

und $x \leftrightarrow u$

$$f^*(u, y) = f(x, y) - ux$$

$$df^* = df - du \cdot x - u dx =$$

$$-x du + v dy$$

$$\frac{\partial f^*}{\partial u} = -x$$

vereinfacht

Freie Energie $F = U - TS$

Lesart: innere Energie U Funktion von S, V, N ,
extensiven Variablen (nicht notwendigerweise alles
"gute" äußere Kontrollparameter), führt

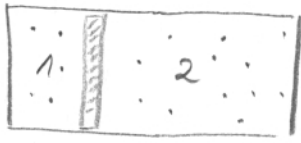
zu Potentialen, die besser kontrolliert werden können,
zB $F(T, V, N)$

IV4

Siehe
 $F = -\frac{R \log Z}{\beta}$

☺

Versuch: Zwei Systeme sollen in Kontakt gebracht werden. Austausch: Volumen



"äußere Kontrolle" der Entropie:

Schwierig \rightarrow Adiabatische Wand

\Rightarrow Minimierung der gesamten inneren Energie $U(S, V, N)$

äußere Kontrolle der Temperatur: leicht

$F = U - TS \Rightarrow$ Minimierung der gesamten freien Energie $F(T, V, N)$

(gegenüber gegebenen GG-Zuständen)

Enthalpie

$$H = U + pV$$

$$dU = T dS \overset{\text{minus!}}{\underset{\uparrow}{-}} p dV + \sum_{\alpha} x_{\alpha} dx_{\alpha}$$

Zustandsvariablen: S, p, N

adiabatische Prozesse bei konstantem Druck

Gibbs'sche Potential (freie Enthalpie)

$$G = U - TS + pV$$

Zustandsvariablen: T, p, N

Ensemble: isotherm-isobares Ensemble (kanonisch-harmonisch)

Guggenheim-Schema

-S	U	V
H		F
-P	G	T

Schöne und Vornehme Frauen
tragen große prächtige Hüte.

Good physicists have studied
under very fine teachers.

1. Wahl des Potentials (Kantenmitte)
2. Koeffizienten gegenüberliegende Ecken (mit Vorzeichen!)
3. Differential schräg gegenüberliegende Ecke (ohne Vorzeichen)

$$\overset{1.}{\downarrow} \underbrace{dU} = \overset{2.}{\downarrow} \underbrace{-P} \overset{3.}{\downarrow} \underbrace{dV} + \overset{2.}{\downarrow} \underbrace{T} \overset{3.}{\downarrow} \underbrace{dS}$$

Thermodynamische Potentiale mit variabler Teilchenzahl.

bei konstanter Teilchenzahl kann addiert werden

$$dU = -p dV + T dS \quad \boxed{+ \mu dN} \quad \begin{array}{l} \text{durch Mikro-Nbd.} \\ \text{fest.} \end{array}$$

genauso für H, F, G

$$\text{Vgl. } S = k_B (\ln Z + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2)$$

Wenn variable: (Makro-Nbd. $\bar{N} = \langle N \rangle$)

$$\text{mit } \beta_2 = \gamma = -\frac{\mu}{k_B T} \quad \text{oder} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, N_k} = -\frac{\mu_i}{T}$$

μ konjugierte Variable der Teilchenzahl (inten. Var.)

Aufgepasst $\mu \equiv$ chemisches Potential

Einschub zur Erinnerung

Potentialfunktion als Skalarfeld P

• einfach zusammenhängendes Gebiet

• zweimal stetig differenzierbar

• Vektorfeld $F = -\nabla P = -\left(\frac{\partial P}{\partial x_i} \right)$

• $F \llcorner$

• $-\int_{x_1}^{x_2} F dl = P(x_2) - P(x_1)$ Wegunabhängigkeit

• $\oint F dl = 0$ Verschwinden geschloss. Kurvenint.

• $\bar{\nabla} \times F = 0$ Wirbelfrei

totale Differential des chemischen Potentials

$$\sum_i N_i d\mu_i = -SdT + Vdp$$

mit $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$

$$G = \sum N_i \mu_i$$

Alternative :

G ist extensive Größe \Rightarrow

$$G(T, p, \lambda N_i) = \lambda G(T, p, N_i)$$

$$\frac{\partial G}{\partial \lambda} = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, p} \cdot N_i = G \quad \Rightarrow$$

$$G = \sum_i N_i \mu_i \quad \text{mit} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, p, N_k} = \mu_i$$

bei konstanten Drucke u. Temperatur μ ist

Beitrag der Teilchen zu G .