

II. Thermodynamische Potentiale

II.1 Grundlegendes

Wir werden jetzt sehen, daß die Kenntnis der funktionalen Abhängigkeit extensiver Zustandsgrößen von bestimmten, "natürlichen" Variablen die thermodynamischen Eigenschaften eines Gleichgewichtszustandes eines Systems vollständig festlegen. Welche die natürlichen Variablen sind wird dabei durch die Hauptsätze der Thermodynamik festgelegt

Betrachten Gas mit Volumenarbeit $\delta A = -p dV$

Gibbs Gl. (71) $\Rightarrow$

$$T dS = du + p dV$$

D.h. Gibbssche Fundamentalforn legt partiellen Ableitungen

$$\left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_v \text{ und } \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_u \text{ fest!}$$

Das legt auch die Zustandsgleichungen fest!

$$(26) \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_v \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_u$$

Aus Gl. (26) folgt

$$T = T(u, v)$$

bzw

$$u = u(v, T)$$

kalorische Zustandgl.

sowie

$$p = p(u, v)$$

bzw

$$p = p(u(v, T), T)$$

thermische Zustandgl.

Dies ist aber nur so wenn S als Funktion von u, v bekannt ist!

$S = S(u, v)$ heißt thermodynamisches Potential (in u und v)

Analog gilt äquivalent aus Gl. (7)

$$du = T ds - p dv$$

D.h.

$u = u(s, v)$ ist ebenfalls ein thermodynamisches Potential (in s und v)

Umgekehrt werden alle Zustandsgleichungen zur Bestimmung eines Potentials benötigt!

Bspl: einatomiges ideales Gas

(27) kalorische ZGL $U = \frac{3}{2} N k T$ ($k_B \rightarrow k$)

(28) thermische ZGL $p = N k \frac{T}{V}$

gesucht $S = S(U, V)$ bzw. $U = U(S, V)$

Gibbs (Gl. 17)

(29) $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{3}{2} \frac{Nk}{U} dU + \frac{Nk}{V} dV$

$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{Nk}{U}$

(30) $\Rightarrow S(U, V) = \frac{3}{2} Nk \ln U/U_0 + f(V)$

aus (29) $\Rightarrow$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{Nk}{V}$

(31) $\Rightarrow S(U, V) = Nk \ln V/V_0 + g(U)$

Vergleich (30), (31)

(32) $S(U, V) = \frac{3}{2} Nk \ln \frac{U}{U_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} + S_0$

Aus (32) können aber beide ZGL abgeleitet werden:

Nach Gibbs

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{Nk}{U} \Rightarrow U = \frac{3}{2} NkT \quad \checkmark$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P}{T} = \frac{Nk}{V} \Rightarrow PV = NkT \quad \checkmark$$

Aus (32) $\Rightarrow$

$$\ln \frac{U}{U_0} = \frac{S - S_0}{\frac{3}{2} Nk} - \frac{2}{3} \ln \frac{V}{V_0}$$

$$\frac{U}{U_0} = \exp \left\{ \frac{S - S_0}{\frac{3}{2} Nk} \right\} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3}$$

$$(33) \quad U(S, V) = C \exp \left\{ \frac{2S}{3Nk} \right\} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3}$$

Gl. (33) ist zu unterscheiden von der kalorischen Zustandsgleichung $U = U(T, V)$. Diese legt die thermodynamischen Eigenschaften nicht vollständig fest!

II.2 Legendretransformation und die Potentiale H, F, G und Φ

Das thermodyn. Potential $U = U(S, V)$ hat den Nachteil, daß eine experimentelle Bestimmung von S schwierig ist. Gibt es thermodyn. Potentiale die als natürliche Variable einfach meßbare Größen besitzen? Ja!

$U(S, V)$
Potential

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

Legendre Transformation

$f(x_j)$ gegeben mit $df = a_j dx_j$

d.h. $a_j = \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right)_{x_{e \neq j}}$

$$df = a_j dx_j = d(a_j x_j) - x_j da_j$$

$$\underbrace{d(f - a_j x_j)}_{= g} = -x_j da_j$$

$= g$ d.h.

(34)

$$g = f - a_j x_j = f_j - \frac{\partial f_j}{\partial x_j} dx_j = g(a_j)$$

Legendre Trafo

freie Energie

$$U(S, V) \longrightarrow F(T, V) = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V S$$

(35)

$$F(T, V) = U - TS$$

natürliche
Variable: V, T

Enthalpie

$$U(S, V) \longrightarrow H(S, p) = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S V$$

(36)

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

natürliche
Variable: p, S

freie Enthalpie

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

(37)

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

natürliche
Variable p, T

► Stofflich offene Systeme: Hier gibt es eine zusätzliche "Arbeit": Zufuhr oder Wegnahme von Teilchen

Gibbs lautet jetzt:

$$(38) \quad dU = TdS - pdv + \mu dN$$



 sug. chemisches Potential Teilchenzahl

Für stofflich offene Systeme sind die therm. Potentiale

$$U = U(S, V, N) \quad F = F(T, V, N) \quad H = H(S, p, N) \quad G = G(T, p, N)$$

großkanonisches Potential

$$U(S, V, N) \rightarrow \underline{\Phi}(T, V, \mu) = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} S - \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} N$$

(39)

$$\underline{\Phi}(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$$

natürliche Variable: T, V, μ

Beispiel: ideales einatomiges Gas

$$F = U - TS = \frac{3}{2} NkT - TS$$

$$\begin{aligned} \text{mit Gl. (32)} \Rightarrow \quad S(U, V) &= \frac{3}{2} Nk \ln \frac{U}{U_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} \\ &= \frac{3}{2} Nk \ln \frac{T}{T_0} + Nk \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned} \quad (40)$$

$$\text{da } U = \frac{3}{2} NkT$$

$$(41) \quad F(V, T) = \frac{3}{2} N k T - \frac{3}{2} N k T \ln \frac{T}{T_0} - N k T \ln \frac{V}{V_0}$$

$$H = U + pV \quad \text{mit Gl. (33)}$$

$$H = C \exp\left\{\frac{2S}{3Nk}\right\} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} + pV \quad H = H(p, S)$$

mit therm. ZGL

$$\frac{V}{V_0} = \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} \quad pV = p_0 V_0 \frac{T}{T_0}$$

und Gl. (40)

$$\ln \frac{T}{T_0} = \frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - \frac{2}{3} \ln \frac{V}{V_0}$$

$$\Rightarrow \frac{T}{T_0} = \exp\left\{\frac{2S}{3Nk}\right\} \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} = \exp\left\{\frac{2S}{3Nk}\right\} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{-2/3} \left(\frac{T}{T_0}\right)^{-2/3}$$

$$\text{d.h.} \quad \frac{T}{T_0} = \exp\left\{\frac{2S}{5Nk}\right\} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5}$$

$$\text{und} \quad \frac{V}{V_0} = \frac{p_0}{p} \frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{-3/5} \exp\left\{\frac{2S}{5Nk}\right\}$$

sowie

$$pV = p_0 V_0 \frac{T}{T_0} = p_0 V_0 \exp\left\{\frac{2S}{5Nk}\right\} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5}$$

$\Rightarrow$

$$(42) \quad H(p, S) = \tilde{C} \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \exp\left\{\frac{2}{5} \frac{S}{Nk}\right\}$$

$$G = F + pV$$

$$\begin{aligned} G(p, T) &= \frac{3}{2} NkT - \frac{3}{2} NkT \ln \frac{T}{T_0} - NkT \ln \frac{V}{V_0} + NkT \\ &= \frac{5}{2} NkT - \frac{3}{2} NkT \ln \frac{T}{T_0} - NkT \ln \frac{p_0 T}{p T_0} \end{aligned}$$

$$(4k) \quad G(p, T) = \frac{5}{2} NkT - \frac{5}{2} NkT \ln \frac{T}{T_0} + NkT \ln \frac{p}{p_0}$$

II.3 Maxwell- und Gibbs-Duhem Relationen

unmittelbare Folgerungen aus den Potentials
und der Formulierung der Gibbs Fundamentalform
mit Hilfe der Potentials

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

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

$$(45) \quad dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$d\bar{\Phi} = -SdT - pdV - N d\mu$$

(i) Zustandsgrößen sind partielle Ableitungen der Potentiale

z.B.

$$p = p(S, V, N) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \quad (46)$$

$$p = p(T, V, N) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (47)$$

$$\mu = \mu(p, T, N) = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T, N} \quad (48)$$

(ii) Integrabilitätsbedingungen der Potentiale
 $\Rightarrow$ Maxwell Relationen

$$\text{z.B.} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \stackrel{!}{=} \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Rightarrow$$

$$(49) \quad \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, N}}$$

vollständige Liste der Maxwellrelationen
siehe nächste Seite

(iii) Gibbs-Duhem

$$G = G(\underbrace{p, T}_{\text{intensive Größen}}, N)$$

Vergrößern des Systems um Faktor λ

$$P \rightarrow P \quad T \rightarrow T \quad N \rightarrow \lambda N$$

und $G(P, T, \lambda N) = \lambda G(P, T, N)$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial \lambda} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial G}{\partial (\lambda N)} \right)_{P, T} \frac{d(\lambda N)}{d\lambda}$$

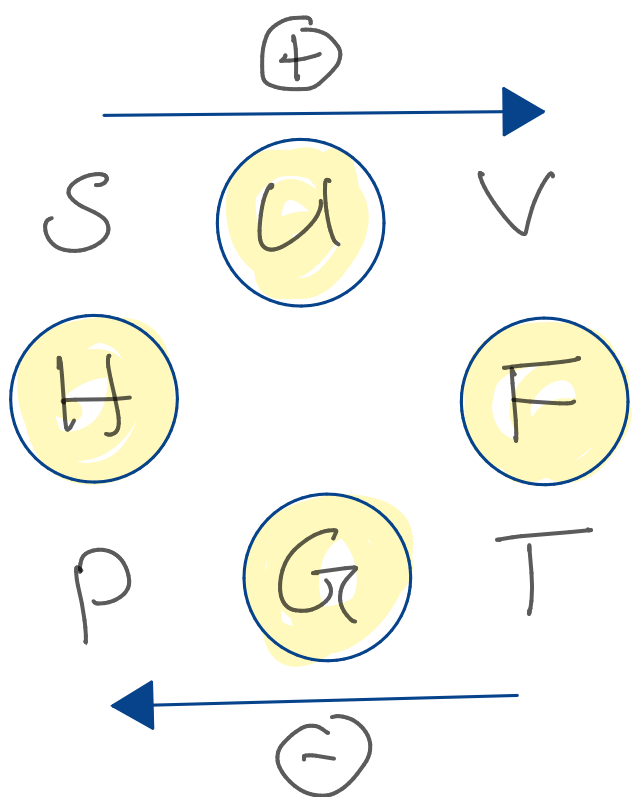
$$= \left(\frac{\partial G}{\partial (\lambda N)} \right)_{P, T} N = G$$

(50) $\lambda=1$

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

Gibbs - Duham Relation

Merkmale: Guggenheim Quadrat



(i) Potentiale: Seiten
nat. Variable: Ecken

(ii) partielle Ableitungen:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \xrightarrow[\text{in } (+)]{\text{Diagonale}} +T$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \xrightarrow[\text{in } (-)]{\text{Diagonale}} -P$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \xrightarrow[\text{in } (-)]{\text{Diagonale}} -P$$

(iii) Maxwell Relation: Eckan

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \begin{array}{l} \text{"+" horizontal} \\ S-V \\ P-T \end{array}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \begin{array}{l} \text{"-" vertical} \\ S-P \\ V-T \end{array}$$

II.4 Physikalische Bedeutung der Potentiale

► Welche Volumenarbeit kann ein System leisten?

Änderung der inneren Energie $dU = \delta Q + \delta A + \mu dN$

$$\Delta A \Big|_{\substack{S=\text{konst} \\ N=\text{konst}}} = \Delta U \Big|_{\substack{S=\text{konst} \\ N=\text{konst}}}$$

Innere Energie beschreibt die Arbeit die ein System leisten kann, wenn keine Teilchen oder Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird.

Konjugierte Variable $T \leftrightarrow S$

$$dF = \delta A - S dT + \mu dN$$

$$\Delta A \Big|_{\substack{T=\text{konst} \\ N=\text{konst}}} = \Delta F \Big|_{\substack{T=\text{konst} \\ N=\text{konst}}}$$

Die freie Energie beschreibt die Arbeit die ein System leisten kann, wenn keine Teilchen ausgetauscht werden und die Temperatur konstant bleibt.

i.A. $\Delta U \neq \Delta F$

► Welche Wärme kann ein System austauschen?

$$\Delta Q \Big|_{\substack{V=\text{konst} \\ N=\text{konst}}} = \Delta U \Big|_{\substack{V=\text{konst} \\ N=\text{konst}}}$$

konjugierte Variable $p \leftrightarrow V$

$$\Delta Q \Big|_{\substack{p=\text{konst} \\ N=\text{konst}}} = \Delta H \Big|_{\substack{p=\text{konst} \\ N=\text{konst}}}$$

Die Enthalpie beschreibt die Wärme die ein System austauschen kann wenn Druck und Teilchenzahl konstant sind

➤ Energieaustausch durch Teilchenaustausch?

$$(51) \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{dA=0, dQ=0}$$

beschreibt Änderung der inneren Energie durch Teilchenaustausch

$$\Delta G \Big|_{p=\text{konst}, T=\text{konst}} = \mu \Delta N$$

II.5 Ableitung physikalischer Größen aus thermodyn. Potentialen

(A) kalorische ZGL

$$\text{aus } U=U(S, V) \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T(S, V) \Rightarrow S = S(V, T)$$

$$\Rightarrow U = U(S(V, T), V) = \underline{\underline{U(T, V)}}$$

$$\text{aus } F = F(T, V) = U - TS \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = S(V, T)$$

(52)

$$U = F(T, V) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Helmholtz
Differentialgl.

(B) thermische ZGL

aus $U = U(S, V)$

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

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

$$\Rightarrow S = S(V, T)$$

$$p = p(S(V, T), V) = \underline{\underline{p(V, T)}}$$

oder $F = F(T, V)$ $p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \underline{\underline{p(V, T)}}$

(C) Wärmekapazitäten

(53)

$$C_X \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X$$

Wärme-
kapazität
bei konstantem
 $X (= p, V, \dots)$

- isochore Wärmekapazität $X = V$

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

$$\frac{T}{C_V} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V$$

mit

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

(54)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V / \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V$$

- isobare Wärmekapazität $X = p$

$$C_p \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{T}{C_p} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \right)_p = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p$$

mit $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$

$$(55) \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p / \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_p$$

(D) Beziehung zwischen C_p und C_v

$$dQ = TdS = du + pdv = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + pdv$$

Nun ist

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \frac{\partial T}{\partial T} + p \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$= \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$\parallel$
 C_v

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \right] \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

Nach BzHg. zwischen den Zustandsgleichungen, Gl. (25), folgt

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\Rightarrow (56) \quad C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

(E) isotherme Kompressibilität

$$(57) \quad \kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v} \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

$$(58) \quad \kappa_T^{-1} = -v \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right)_T$$

(F) isochorer Druckkoeffizient

$$(59) \quad \beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\frac{1}{p} \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial v}$$

(G) isobarer Ausdehnungskoeffizient

$$(60) \quad \alpha \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

In der Ü.A. wird gezeigt, daß gilt

$$(61) \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1$$

$\Rightarrow$ allgemeine Beziehung zwischen den Koeffizienten

$$\alpha \cancel{V} \frac{1}{p\beta} \left(- \frac{1}{\cancel{\partial_T V}} \right) = -1$$

$$(62) \quad \boxed{p\beta\alpha_T = \alpha}$$

Außerdem folgt mit der Beziehung zwischen den Wärmekapazitäten

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= T p \beta V \alpha \end{aligned}$$

$$(63) \quad \boxed{C_p - C_v = p V T \beta \alpha = \frac{V T \alpha^2}{\alpha_T} > 0}$$