

3.3. Thermodynamische Potentiale

Ausgangspunkt: Entropiegrundfunktion $S(U, V, N)$
eines einfachen thermischen Systems.

Ziel: Bestimmung des Gleichgewichtszustände
für verschiedene Austauschprozesse aus
Extremalprinzipien.

(analog zum Potenzial der Mechanik)

Je nach Art der Austauschprozesse ergeben sich
verschiedene Sätze der extensiven (S, U, V, N) und
intensiven (T, p, μ) Größen als
natürliche Variablen, die exp. kontrolliert werden können.

Zugehöriges therm. Potenzial \rightarrow Legendre Trafo
der Entropiegrundfunktion
 $S(U, V, N)$ [unüblich] oder
 $U(S, V, N)$ [üblich].

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

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

Daraus lassen sich
die Potentiale und deren
Variablen ableiten.

Entropie $S(u, v, N) \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_{v, N} = \frac{1}{T}$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{u, v} = -\frac{\mu}{T}$$

adiabatisch, isochore Prozessführung: $\delta Q = 0$
 $(S = \text{const})$ $(V = \text{const})$ $\delta W = 0$

→ Entropie ist maximal
 (Zust.)
 (konkav)

Energie $U(S, v, N) \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v, N} = T$

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

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

→ Energie U ist minimal

Prozessführung: isotherm, isochor $\delta Q \neq 0$
 $T = \text{const}$ $v = \text{const}$ $\delta W = 0$

Freie Energie $F(T, v, N) = U - TS = -kT \ln Z$ (Legendre)

$$\begin{aligned} \rightarrow dF &= dU - TdS - SdT = \underline{TdS - pdv + \mu dN} - TdS - SdT \\ &= -\underline{pdv} + \underline{\mu dN} - SdT \end{aligned}$$

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

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

minimal für isochore
 isotherme Prozesse

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

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

$$dH = Tds - pdV + \mu dN + pdV + Vdp$$

$$= Tds + \mu dN + Vdp$$

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

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

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

Prozessführung : *isoliert*
S = konst
 isobar
p = konst

$$\delta Q = 0$$

$$\delta W \neq 0$$

→ Enthalpie minimal

Gibbs'sche Freie Energie $G(T, p, N) = U - TS + pV \stackrel{!}{=} kT \psi(T, p)$

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

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

*Drehen-
senkble*

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

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

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

Prozessführung um G minimal
 zu halten: *isotherm, isobar*

$$\delta Q \neq 0$$

$$\delta W \neq 0$$

[Bisher $N = \text{konst}$]

Jetzt Teilchenaustausch möglich:

Großkanonisches Potenzial $\phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$

$$d\phi = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu \quad \left(= -kT \ln Z_{\text{GK}}(T, \mu) \right)$$

Großkan. Ensemble
§ 2.5.

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} = -S$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} = -p$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} = -N$$

Minimal bei Prozessführung
mit $T = \text{konst}$
 $V = \text{konst}$
 $\mu = \text{konst}$.

Maxwell - Relationen

Thermodyn. Pot 2x differenziert nach natürlichen Variablen

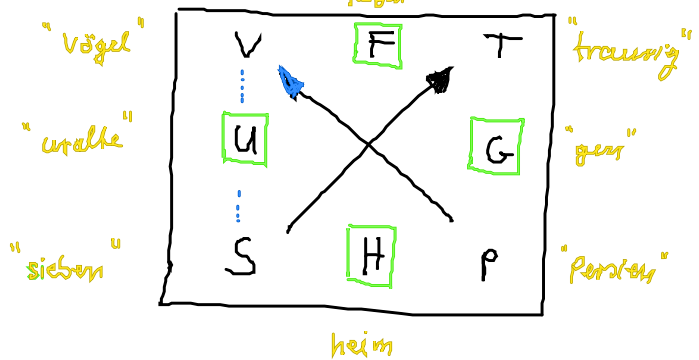
$$\text{z.B. } \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right|_N = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right|_N \iff \left(-\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N}$$

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

$$\frac{-\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$$

$$\Leftrightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, N} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, N}$$

Merkschema



$$dU = T ds - p dV$$

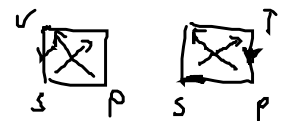
$$dF = -S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

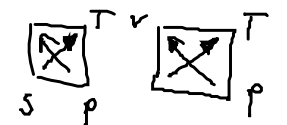
$$dH = T ds + V dp$$

Maxwell-Relationen:

$$\left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p = \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S$$



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



Zusammenhang mit der Suszeptibilitätsmatrix:

$$\eta^{\mu\nu} = \frac{\partial \langle M^\mu \rangle}{\partial \lambda_\nu} = \frac{\partial \langle M^\nu \rangle}{\partial \lambda_\mu} = \frac{\partial^2 \psi(\lambda_1, \dots, \lambda_n)}{\partial \lambda_\mu \partial \lambda_\nu}$$

Dissipations Fluktuationstheorem:

$$= - \langle \Delta M^\mu \Delta M^\nu \rangle$$

Einige wichtige Suszeptibilitäten:

isobarer Ausdehnungskoeffizient $\alpha := \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$

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

$\delta Q_r = T ds = c dT$
 \uparrow
 reversibel

$c_p := T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$

$c_v := T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$

Ü: Zusammenhang c_p, c_v

$$c_v = c_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

physikalische Interpretation der thermodyn. Potentiale

(i) freie Energie : Für isotherme rw. Prozesse ist $dF = -pdV = \delta W_r$ der Anteil der inneren Energie, der in nutzbare Arbeit umgewandelt werden kann.

(ii) Enthalpie : Für isobare rw. Prozesse ist

$dH = du + pdV = Tds = \delta Q_r$ die Erhöhung der inneren Energie durch zugeführte Wärme.

(iii) Gibbsche freie Energie : Für isobare, isotherme rw. Prozesse mit Teilchenaustausch (z.B. Transport, chem. Reaktionen)

$$\underline{db} = d(U - TS + pV) = dU - TdS + pdV = \underline{\sum_{\alpha} \mu_{\alpha} dN^{\alpha}}$$

Änderung der Energie durch Teilchenaustausch
(chem. Arbeit) -