

T.3 Thermodynamische Potentiale

T.3.1 Systeme mit Teilchenaustausch

- bisher zumeist N fixiert
- N kann sich ändern (Verdampfung / Kondensation, Adsorption / Desorption, Osmose)
- Änderung der Teilchenzahl ändert die innere Energie um $\delta E_N = \mu dN$
 μ : chem. Potential $\hat{=}$ Energie die benötigt wird, um dem System (bei $\delta Q = \delta W = 0$) ein Teilchen hinzuzufügen
- bei mehreren Teilchensorten

$$\delta E_N = \sum_{i=1}^{\lambda} \mu_i dN_i$$

→ 1. Hauptsatz

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta E_N \quad (\text{vgl. Kap. T.2.3})$$

→ Grundrelation des TD (1. u. 2. HS)

$$T dS \geq dU + p dV - \sum_{i=1}^{\lambda} \mu_i dN_i$$

T.3.2. Natürliche Variable

Für reversible Prozesse gilt

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1. HS)$$

Andererseits gilt für $U = U(S, V, N_i)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} dV + \sum_{i=1}^{\lambda} \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} dN_i$$

$$\Rightarrow T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_i} \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_i} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j} \quad (j \neq i)$$

S, V, N_i sind die natürlichen Variablen von U , abhängige Variablen (T, p, μ_i) ergeben sich direkt durch Ableiten von U nach den natürlichen Variablen

$U(S, V, N_i)$ enthält vollständige Information über das thermodyn. System

Dies gilt i.A. nicht bei anderer Wahl der Variablen.

$$\square U = U(T, V, N_i) \quad (\text{kalorische Zustandsgl.})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N_i} = C_V \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N_i} = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N_i} - p$$

liefern nicht direkt Entropie bzw. Druck

$U = U(S, V, N_i)$ ist ein **thermodynamisches Potential**

T 3.3. Math: Legendre Transformation

- Funktion $f(x, y)$ hat das totale Differential

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

- partielle Ableitungen wieder Funktionen von x und y

$$\frac{\partial f}{\partial x} = g(x, y) \quad \frac{\partial f}{\partial y} = h(x, y)$$

$$\rightarrow df = g dx + h dy \quad (*)$$

- Ansatz, um zu einer neuen Funktion zu kommen

$$\boxed{F = f - gx} \quad \text{Legendre Transformation}$$

\rightarrow totales Differential von F

$$dF = d(f - gx) \stackrel{(*)}{=} \cancel{g} dx + h dy - \cancel{g} dx - x dg \\ = h dy - x dg$$

- damit $F = F(g, y)$ mit $\frac{\partial F}{\partial g} = -x$ $\frac{\partial F}{\partial y} = h$

$$\left[\begin{array}{l} \text{vgl. Mechanik: Lagrangian } L = L(q, \dot{q}, t) \\ \rightarrow \text{Hamiltonian } H = H(q, p, t) \\ \text{mit Transform: } H = p\dot{q} - L \end{array} \right]$$

T 3.4. Systematik thermodyn. Potentiale

T 3.4.1. Innere Energie $U(S, V, N)$

ist hier unser Ausgangspunkt

$$\text{totale Differential } dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (T, H, S)$$

T 3.4.2. Freie Energie $F(T, V, N)$ [Helmholtz free energy]

$$\text{mit } d(TS) = TdS + SdT$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - pdV + \mu dN$$

natürliche Variable: **T, V, N**

$$\text{abhängige } \sim \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -p \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \mu$$

T 3.4.3. Enthalpie $H(S, p, N)$

$$\text{mit } d(pV) = pdV + Vdp$$

$$dH = d(U + pV) = TdS + Vdp + \mu dN$$

nat. Var.: S, P, N

abh. \sim $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, N} = T$ $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, N} = V$ $\left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S, P} = \mu$

T 3.4.4. Freie Enthalpie (Gibbs'sche freie Energie)

$G(T, P, N)$

Kombination T 3.4.2. und T 3.4.3

$$dG = d(U + pV - TS) = -SdT + Vdp + \mu dN$$

nat. Var.: T, P, N

abh. \sim $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, N} = -S$ $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, N} = V$ $\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T, P} = \mu$

T 3.4.5. Großkanonisches Potential $\Omega(T, V, \mu)$ (grand potential)

mit $d(\mu N) = N d\mu + \mu dN$

$$d\Omega = d(U - TS - \mu N) = -SdT - pdV - N d\mu$$

(in der Statist. Physik sehr wichtig)

nat. Var.: T, V, μ

abh. Var.: $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V, \mu} = -S$ $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T, \mu} = -p$ $\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T, V} = -N$

T 3.5. Gleichgewichtsbedingungen

Thermodyn. Potentiale charakterisieren Gleichgewichtszustände bei verschiedenen Rahmenbedingungen

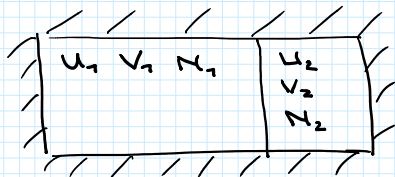
T 3.5.1. Abgeschlossenes (isoliertes) System

U, V, N vorgegeben $\rightarrow dU = 0, dV = 0, dN = 0$

$$\Rightarrow TdS \geq 0$$

in isoliertem System kann Entropie nur zunehmen

im Gg ist Entropie maximal $dS = 0$



System mit Wand, die durchlässig sei für Energie, Teilchen. sie ist auch verschiebbar

$$U = U_1 + U_2 = \text{const} \rightarrow dU_1 = -dU_2$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{const} \rightarrow dV_1 = -dV_2$$

$$N = N_1 + N_2 = \text{const} \rightarrow dN_1 = -dN_2$$

Gesamtentropie $S = S_1(U_1, V_1, N_1) + S_2(U_2, V_2, N_2)$

mit Gg Bedingungen $0 = dS = dS_1 + dS_2$

Kap. 2.6.1. - 2.6.3.

$$\rightarrow T_1 = T_2$$
$$P_1 = P_2$$

$\mu_1 = \mu_2$

in einem abgeschlossenen System herrschen im Gg an jedem Ort dieselbe Temperatur, derselbe Druck und dasselbe chem. Potential

T 3.5.2. System in Kontakt mit Wärmebad

Energieaustausch mit Umgebung mögl.

→ T, V, N sind vorgegeben

$$1.12. HS \quad TdS \geq du + pdv - \mu dN$$

$$T.3.4.2. \Rightarrow \quad \underbrace{d(TS) - SdT}_{dF} \leq -pdv + \mu dN$$

$$\text{da } dT=0, dv=0, dN=0$$

$$dF \leq 0$$

Bei vorgegebenen Werten von T, V, N kann freie Energie F nur abnehmen. Im Gg ist $dF=0$, d.h. freie Energie ist minimal.

T 3.5.3. System in Kontakt mit Wärmebad bei vorgegebenem Druck

Energieaustausch und Volumenänderung mögl.

T, p, N vorgegeben

$$dF \leq -SdT - pdv + \mu dN$$

$$d(pv) = pdv + vdp$$

$$\uparrow \\ -d(pv) + vdp$$

$$T.3.4.4. \Rightarrow \quad d(F + pv) = dG \leq -SdT + vdp + \mu dN$$

$$\text{da } dT=0, dp=0, dN=0 \text{ folgt}$$

$$dG \leq 0$$

Bei vorgegebenen Werten von T, p, N kann freie Enthalpie (Gibbs'sche freie Energie) G nur abnehmen.

Im Gleichgewicht $dG=0$. G ist minimal.

T 3.6 Gibbs - Duhem Relation (en)

td Potentiale sind extensive Größen, damit gilt z.B.

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

Ableitg.
nach λ

$$\frac{d}{d\lambda} G(T, p, \lambda N) = N \frac{d}{d(\lambda N)} G(T, p, \lambda N) = G(T, p, N)$$

speziell $\lambda=1$:

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

$$\Rightarrow \quad \boxed{G(T, p, N) = N \mu} \quad \text{Gibbs-Duhem Relation}$$

$$\Rightarrow \boxed{G(T, p, N) = N\mu}$$

Gibbs-Duhem
Relation

- mit $G = U + pV - TS$ (Kap T. 3.4.4.)
folgt $U = TS - pV + \mu N$
- mit $dG = -SdT + vdp + \mu dN$ einerseits
und $dG = d(N\mu) = Nd\mu + \mu dN$ andererseits,
folgt $\rightarrow \boxed{SdT - vdp + Nd\mu = 0}$

\rightarrow intensive Größen T, p, μ sind nicht unabhängig

T 3.7. Maxwell Relationen

Thermodyn. Potentiale sind Zustandsfunktionen, die ersten Ableitungen liefern die abhängigen Variablen

\rightarrow die Eindeutigkeit der 2. Ableitungen liefern Maxwell Relationen

zum Beispiel

$$dU = TdS - pdv + \mu dN \quad (1. HS)$$

$$\begin{matrix} \uparrow & & \uparrow & & \uparrow \\ \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{v,N} & & \left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_{s,N} & & \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{s,v} \end{matrix}$$

daraus folgt (Integrabilitätsbedingungen, Maxwell Relationen)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_{s,N} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{v,N} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial v}\right)_N \\ \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{s,v} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{v,N} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S}\right)_v \\ -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{s,v} &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_{s,N} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial v}\right)_s \end{aligned}$$

\rightarrow nützlich für Beziehungen zwischen Suszeptibilitäten (wie z.B. Wärmekapazität, Kompressibilität)