

3.3 Thermodynamische Potentiale [TF 17]

Motivation: Um die Herleitung von thermodynamischen Ergebnissen zu systematisieren und physikalische Interpretationen zu erleichtern, werden unterschiedliche „Potentiale“ eingeführt. Bei fixiertem N gibt es vier mögliche Paarungen von Variablen $[(S, V), (T, V), (S, p), (T, p)]$; zu jeder Paarung gehört ein bestimmtes Potential.

Ausgangspunkt:

$$dE = \overset{\text{1. Hauptsatz}}{dQ} + \overset{\text{2. Hauptsatz}}{dW} = TdS - pdV$$

$$\Rightarrow T = \left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V, \quad p = - \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S$$

Check:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V \quad \text{Vgl. mit Seite 16} \Rightarrow \text{OK!}$$

$$\frac{p}{T} = - \frac{\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S}{\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V} = - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E \quad \text{Vgl. mit Seite 16} \Rightarrow \text{OK!}$$

Seite 26

Definitionen:

* Vgl. Aufgabe 2 vom Übungsblatt 7.

- * Potentiale sind Zustandsgrößen mit der Dimension von Energie; genauer gesagt, sie sind Legendre-Transformationen* der Energie.
- * Wie oben mit E , ergeben partielle Ableitungen nach den „natürlichen Variablen“ einfache Funktionen.

Definiert werden:

$$F := E - TS \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{„freie Energie“ bzw.} \\ \text{„Helmholtz-Potential“} \end{array} \right.$$

$$H := E + pV \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{„Enthalpie“} \end{array} \right.$$

$$G := E - TS + pV \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{„freie Enthalpie“ bzw.} \\ \text{„Gibbs-Potential“} \end{array} \right.$$

Das Wichtigste sind Differenziale wie oben für dE . Mittels $d(TS) = TdS + SdT$ und $d(pV) = pdV + Vdp$ erhalten wir

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned}$$

Es muss betont werden, dass hier keine „neue Physik“ jenseits des 1. und 2. Hauptsatzes eingeführt wurde; wir haben einfach besonderen Linearkombinationen der uns bekannten Variablen Namen gegeben, weil diese Linearkombinationen einfache Differenziale aufweisen.

Der Beitrag von dN wird auf Seite 45 hinzugefügt.

Aus dH folgt

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = C_p$$

Seite 30

Natürliche Variablen: Diejenigen Variablen, die in den Differenzialen auftreten, werden die natürlichen Variablen des gegebenen Potentials genannt:

$$\begin{aligned} E &= E(S, V) \\ F &= F(T, V) \\ H &= H(S, p) \\ G &= G(T, p) \end{aligned}$$

Thermodynamische Kräfte: Ableitungen der Potentiale nach den natürlichen Variablen ergeben andere Variablen, genannt nach dem Analogon aus der Mechanik „Kräfte“:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial S} \right|_V = T, \quad \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_S = -p \quad (K1)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p \quad (K2)$$

$$\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_p = T, \quad \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_S = V \quad (K3)$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S, \quad \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V \quad (K4)$$

Maxwell-Beziehungen: Wenn wir jetzt die Identität $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ verwenden, erhalten wir eine Menge von sehr nützlichen und nichttrivialen Beziehungen, genannt die Maxwell-Beziehungen:

$$(K1) \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \quad (M1)$$

$$(K2) \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \quad (M2)$$

$$(K3) \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \quad (M3)$$

$$(K4) \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (M4)$$

Diese Beziehungen gelten im Allgemeinen, auch wenn das Potential, welches für die Herleitung verwendet wurde, sonst beim gegebenen Problem nicht auftaucht.

Verallgemeinerungen:

Wir haben bis jetzt N festgehalten; wenn N und vielleicht andere Variablen in dW auftauchen, gilt

$$dE = TdS - pdV + \mu dN - VM dB + \dots$$

↑ „Magnetfeld“
↑ „magnetisches Moment“

Bezüglich jeder Variable kann Legendre-transformiert werden, was zu einer grossen Menge von weiteren Potentialen führt.

Vollständige Information: Aus jedem Potential, wenn es als Funktion der natürlichen Variablen bekannt ist, können alle anderen Zustandsgrößen hergeleitet werden. In diesem Fall hätten wir „vollständige Information“ über das System. Häufig ist aber weniger bekannt, z.B. Zustandsgleichung und Wärmekapazität. Dann verlangt ein vollständiges Verständnis des Systems, dass wir Differenzialgleichungen benutzen, um eines von den Potentialen zu bestimmen.

Beispiel:

Die „thermische Zustandsgleichung“ $p = p(T, V)$ [vgl. Seite 22] und die Wärmekapazität C_V beim Volumen V_0 , $C_V(T, V_0)$, seien bekannt. Zeigen Sie, dass diese Informationen im Prinzip ausreichend sind, um $E(S, V)$ zu bestimmen.

(i) Wärmekapazität bei anderen Volumina:

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C_V}{\partial V} = T \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \stackrel{(M2)}{=} T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V$$

$$\Rightarrow C_V(T, V) = C_V(T, V_0) + T \int_{V_0}^V dV' \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_{V'}$$

$$(ii) \quad dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

$$\stackrel{(M2)}{=} \frac{C_V}{T} dT + \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V dV$$

$$(iii) \quad dE = Tds - pdV$$

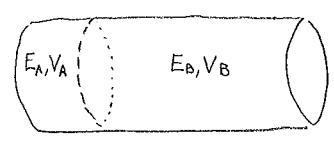
$$= C_V dT + \underbrace{\left(T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V - p \right)}_{T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) \right|_V} dV, \quad \text{vgl. Seite 29}$$

(iv) Auf den rechten Seiten von dS und dE ist alles bekannt. Diese Gleichungen können folglich integriert werden, wie dS für ein ideales Gas auf Seite 32. Dabei erhalten wir $S(T, V)$ und $E(T, V)$. Die vollständige Information liegt aber in $E(S, V)$, d.h. am Ende muss noch T aus den Gleichungen eliminiert werden, analog zu wie T aus der Adiabategleichung auf Seite 31 eliminiert wurde.

Extremalbedingungen: Neben der Tatsache, dass F, H, G einige praktische Rechnungen vereinfachen, besitzen sie auch eine schöne physikalische Interpretation. Denn:

- * S ist maximal bei gegebenen E, V (vgl. Seiten 13-14)
- * F ist minimal —||— T, V
- * H ist minimal —||— S, p
- * G ist minimal —||— T, p

Betrachte ein Gedankenexperiment wie auf Seiten 13, 15:



$$E_A \ll E = E_A + E_B$$

$$V_A \ll V = V_A + V_B$$

(i) fixiere V_A, V_B aber erlaube für Wärmeaustausch:

$$S = S_A(E_A, V_A) + S_B(E - E_A, V_B)$$

Taylor: $S_B(E, V_B) - E_A \frac{\partial S_B}{\partial E} + O(E_A^2)$

$$\Leftrightarrow S \approx - \frac{E_A - TS_A}{T} + (\text{unabhängig von } E_A)$$

↑ maximal
↑ $F_A = E_A - TS_A$ ist minimal!

In Worten: bei fixierter T soll man E minimieren und S maximieren, weil die beiden in Richtung von kleinerer F_A führen.

(ii) erlaube für Volumenänderungen, aber $S_A = \text{const}$:

$$S = S_A(E_A, V_A) + S_B(E - E_A, V - V_A)$$

Taylor: $S_B(E, V) - E_A \frac{\partial S_B}{\partial E} - V_A \frac{\partial S_B}{\partial V}$

$$\Leftrightarrow S = S_A - \frac{E_A + pV_A}{T} + (\text{unabhängig von } E_A, V_A)$$

↑ maximal
↑ const
↑ $H_A = E_A + pV_A$ ist minimal!

(iii) erlaube für Volumenänderungen und Wärmeaustausch.

$$S \approx - \frac{E_A - TS_A + pV_A}{T} + (\text{unabhängig von } E_A, V_A)$$

↑ maximal
↑ $G_A = E_A - TS_A + pV_A$ ist minimal!

Bemerkung: Die Minimierung von F bei $T, V = \text{const.}$ kann auch als Bedingung für die Zeitablaufsrichtung von Nichtgleichgewichtsprozessen interpretiert werden (vgl. Seite 17).