

Thermodynamische Potentiale

Wir haben bislang die Entropie als Funktion der Energie E und weiterer externer Parameter λ betrachtet, also $S = S(E, \lambda)$. Zur Beschreibung von Systemen, die mit großen Reservoirs gekoppelt sind – und deshalb statt konstanter Energie z.B. eine konstante Temperatur haben, ist es nützlich statt $S(E, \lambda)$ andere Größen zu betrachten, die von $S(E, \lambda)$ abgeleitet sind: die sogenannten thermodynamischen Potentiale.

Als ein Beispiel werden wir die freie Energie $F(T, \lambda)$ kennenlernen, die für die Kopplung an ein Wärmebad an die Stelle von $S(E, \lambda)$ tritt.

Doch bevor wir uns an eine Herleitung dieses thermodynamischen Potentiale begeben, wollen wir noch einmal einen Schritt zurücktreten und etwas allgemeiner auf die verschiedenen Zustandsgrößen blicken.

Zustandsgrößen

Wir haben bisher zwei Typen von Zustandsgrößen kennengelernt

E, V, N, S extensiv $\leftarrow$ bei Unterteilung eines homogenen Systems in zwei Teile A und B gilt für extensive Größen f
 $f = f_A + f_B$

p, T, μ intensiv $\leftarrow f = f_A = f_B$

Weitere intensive Größen sind die Energiedichte $\epsilon = E/N$, Teilchendichte $\rho = N/V$, etc.

Im folgenden betrachten wir Systeme mit fester Teilchenzahl N . Dann sind Gleichgewichtszustände (typischerweise) festgelegt durch zwei Zustandsgrößen, z. B.

(E, V) , (T, V) , (T, p) , (S, V) , ... Zustandsvariablen

Mögliche Kombinationen der Zustandsvariablen sind hierbei je eine der

thermischen Zustandsgrößen E, S, T und der

mechanischen Zustandsgrößen p, V

Wir verwenden eine Notation, in der die gleiche Zustandsgröße immer mit demselben Symbol bezeichnet wird – trotz einer Abhängigkeit von verschiedenen Sätzen von Zustandsvariablen

$$S = S(E, V) = S(T, V) = S(T, p) = \dots$$

$$E = E(S, V) = E(T, V) = \dots$$

Zustandsgrößen besitzen vollständige Differentiale.

Für $f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ heißt das

$$df = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i$$

Beispiel: $S = S(E, V) \rightarrow dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV$

↑ "bei konstantem Volumen"

Thermodynamische Potentiale

Wir wollen im folgenden homogene Systeme (mit fixer Teilchenzahl) betrachten, deren Gleichgewichtszustand durch zwei Zustandsvariablen festgelegt ist. Wir beschränken uns auf (S, V) , (T, V) , (S, p) oder (T, p) } alle Kombinationen von T, S und p, V

Die einzuführenden thermodynamischen Potentiale haben folgende Eigenschaften:

- Sie sind Zustandsgrößen mit der Dimension einer Energie.
- Ihre partiellen Ableitungen nach den Zustandsvariablen sind einfache Ausdrücke.

Analogie zum Potential in der klassischen Mechanik:

- 2-dimensionale Bewegung eines Teilchens, dessen Ort durch Variablen (x, y) festgelegt ist.

Für eine Bewegung im Potential $U(x, y)$ sind die partiellen Ableitungen

$$K_x = - \frac{\partial U(x, y)}{\partial x} \quad \text{und} \quad K_y = - \frac{\partial U(x, y)}{\partial y}$$

die Kräfte, die das Teilchen in x- oder y-Richtung drängen.

- Mit den beiden Hauptsätzen $dE = dQ + dW$, $dQ = Tds$ sowie $dW = -pdV$ folgt
 $dE = Tds - pdV \rightarrow T = \frac{\partial E(S, V)}{\partial S} \quad p = - \frac{\partial E(S, V)}{\partial V} \quad \text{ab.}$

Die Temperatur T ist die treibende Kraft für den Wärme- und Entropieaustausch, der Druck p die treibende Kraft für den Volumenaustausch.

Insofern sind T und p thermodynamische Kräfte, die auf eine Änderung des Systemzustands (S, V) hinwirken, analog zu den Kräften K_x und K_y , die auf eine Änderung des Ortes (x, y) hinwirken.

In einem wesentlichen Punkt besteht die Analogie zur klassischen Mechanik allerdings nicht: In der Mechanik ist der Zustand eines Teilchens durch seinen Ort (x, y) und seine Geschwindigkeit $(\dot{x}, \dot{y})$ gegeben; Zustandsänderungen sind daher dynamische Vorgänge. Ein thermodynamischer Zustand hingegen ist (wie oben) durch zwei Zustandsvariablen festgelegt, die dem Ort des Teilchens entsprechen. Die Geschwindigkeit der Variablenänderung spielt in der Thermodynamik keine Rolle (da wir immer quasistatische Prozesse betrachten). Deswegen sollten wir eigentlich von einer Thermostatik anstelle der Thermodynamik sprechen.

Die vier thermodynamischen Potentiale, die wir im folgenden betrachten werden sind

Energie	E	
frei Energie	$F = E - TS$	
Enthalpie	$H = E + pV$	
freie Enthalpie	$G = E - TS + pV$	(Gibbs Potential)

Bei allen diesen Größen handelt es sich in der Tat um Energien, denn es gilt $[TS] = [pV] = \text{Energie}$. ✓

Betrachten wir nun deren Differentiale. Dann folgt aus $dE = TdS + p dV$ und $d(TS) = dT \cdot S + T dS$ sowie $d(pV) = dp \cdot V + p dV$

$$\left. \begin{aligned} dE &= TdS - pdV \\ dF &= -SdT - pdV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned} \right\} \begin{aligned} E &= E(S, V) \\ F &= F(T, V) \\ H &= H(S, p) \\ G &= G(T, p) \end{aligned}$$

Woraus sich die natürlichen Zustandsvariablen der einzelnen thermodynamischen Potentiale ergibt.

Legendre Transformationen

Mathematisch ist die freie Energie $F(T, V)$ die Legendre-Transformierte der Energie $E(S, V)$ bezüglich S .

Die Legendre-Transformation ersetzt eine unabhängige Variable einer Funktion durch die Ableitung nach dieser Variablen

$$E(S, V) \rightarrow F(T, V) \quad \text{mit} \quad T = \frac{\partial E}{\partial S}$$

ohne daß dabei Information verloren geht (d.h. die Transformation kann umgekehrt werden).

Auch die Legendre-Transformation ist uns aus der analytischen Mechanik beim Übergang von Lagrange- zu Hamiltonformalismus bekannt

$$\mathcal{L}(q, \dot{q}) \rightarrow \mathcal{H}(q, p) = p\dot{q} - \mathcal{L} \quad \text{mit} \quad p = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{q}}$$

Da die Ableitung nach einer extensiven Größe eine intensive Größe ist, ersetzt die Legendre-Transformation eine extensive Zustandsgröße durch eine intensive.

Beispiele: $S \leftrightarrow T$ oder $V \leftrightarrow p$
 extensiv intensiv extensiv intensiv

Mathematische Grundlage

Die Legendre-Transformation stellt eine Möglichkeit dar, die Information in einer Funktion $f(x)$ neu zu kodieren (konzeptionell ähnlich zur Fourier-Transformation), wenn zwei Voraussetzungen erfüllt sind:

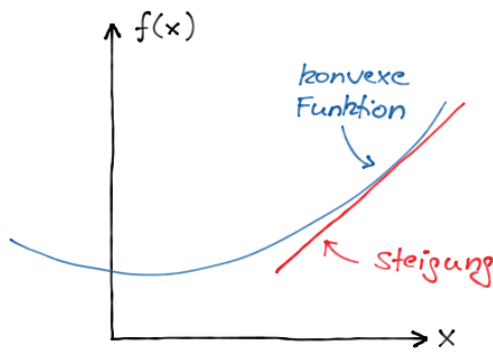
- die Funktion $f(x)$ ist konvex, d.h. $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} > 0$, und stetig
- es ist praktikabel, die Ableitungen der Funktion $f(x)$ zu betrachten

Einschub: Warum ist $E(S, V)$ konvex?

$$\text{Betrachte exemplarisch} \quad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right) = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C} > 0 \quad \checkmark$$

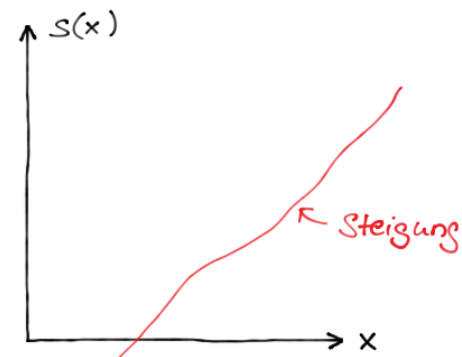
$\begin{matrix} \top T > 0 \\ \bot C > 0 \end{matrix}$

$$\text{mit spezifischer Wärme } C = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial E}{\partial S} \cdot \frac{\partial S}{\partial T} = T \cdot \frac{\partial S}{\partial T}$$



konvexe Funktion

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} > 0$$



Steigung $S(x) = \frac{\partial f(x)}{\partial x}$

$$\frac{\partial S(x)}{\partial x} > 0$$

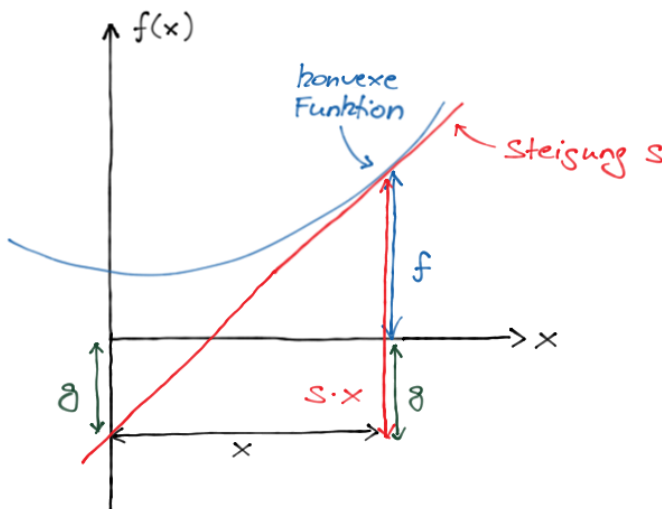
strikt monoton, d.h. invertierbar

$$S(x) \rightarrow x = x(S)$$

Für eine konvexe Funktion $f(x)$ gibt es ein 1:1 Mapping zwischen x und $\frac{\partial f(x)}{\partial x}$. Wir können also den Informationsgehalt der Funktion $f(x)$ auch via $\frac{\partial f(x)}{\partial x}$ ausdrücken. Genau dies tut die Legendre-Transformation, welche definiert ist als:

$$g(s) = S \cdot x - f(x) \quad \text{wobei } x = x(s) \text{ ist.}$$

Betrachten wir zunächst geometrisch, was die einzelnen Terme in dieser Trafo. bedeuten:



geometrisch gilt

$$S \cdot x = f(x) + g(s)$$

Die so definierte Legendre-Transformation hat folgende Eigenschaften:

1) Inversion

$$\begin{aligned} \text{Betrachte } g(s). \text{ Es sei } y(s) &= \frac{\partial g}{\partial s} = \frac{\partial}{\partial s} (s \cdot x(s) - f(x(s))) \\ &= x(s) + s \frac{\partial x}{\partial s} - \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x}}_{=s} \cdot \frac{\partial x}{\partial s} = x(s) \end{aligned}$$

$$\text{Und somit } h(y) = y \cdot s - g(s) = x \cdot s(x) - g(s(x)) = f(x). \quad \checkmark$$

Die Legendre-Transformation von g ist die ursprüngliche Funktion f .

Die Legendre-Transformation ist also ihr eigenes inverses. Dies drückt sich insbesondere in der symmetrischen Schreibweise $g(s) + f(x) = s \cdot x$ aus.

Beachte hierbei, daß es nur jeweils eine unabhängige Variable gibt - entweder x oder s . Diese beiden Variablen bilden ein konjugiertes Paar.

Beachte, daß in der Thermodynamik Zustandsvariablen oftmals nicht vollkommen unabhängig voneinander sind, sondern über Zustandsgleichungen wie $pV = Nk_B T$ miteinander verbunden.

2) Höhere Ableitungen

Fassen wir die bisher betrachteten symmetrischen Beziehungen noch einmal zusammen

$$g(s) + f(x) = x \cdot s \quad \text{mit} \quad s = \frac{\partial f}{\partial x} \quad \text{und} \quad x = \frac{\partial g}{\partial s}$$

Für höhere Ableitungen lassen sich entsprechend symmetrische Zusammenhänge zeigen.

Speziell für die zweiten Ableitungen gilt

$$\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} = \frac{\partial x}{\partial s} \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial s}{\partial x}$$

was mit $\frac{\partial x}{\partial s} \cdot \frac{\partial s}{\partial x} = 1$ ergibt

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial s^2} \right) \cdot \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right) = 1$$

(strikte Konvexität nötig)

Die Gleichung verbindet die lokalen Krümmungen von f und g in einer Form, die an die Unsicherferelation $\Delta x \cdot \Delta k \geq 1$ erinnert.

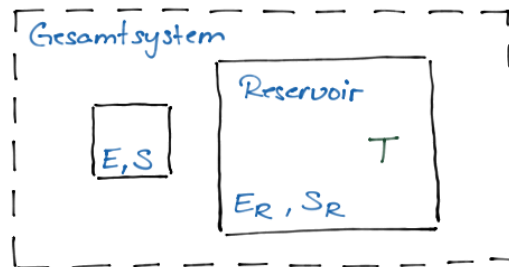
Die freie Energie

Von den neu eingeführten thermodynamischen Potentialen ist die freie Energie sicher jenes mit der breitesten Anwendung. Formal ergibt sich die freie Energie $F(T, V)$ aus einer Legendre-Transformation der Energie $E(S, V)$, welche die Rolle von Entropie und Temperatur als Zustandsvariablen vertauscht. Es gilt:

$$F(T, V) = E(S, V) - TS$$

Was sich von der oben besprochenen, symmetrischen Form der Legendre-Transformation um ein Vorzeichen unterscheidet. Auf diesen Punkt werden wir später noch zurückkommen.

Zunächst wollen wir untersuchen, weshalb die freie Energie die natürliche Größe zur Beschreibung eines Systems in Kontakt mit einem Wärmebad ist.



$$\text{Energie } E_{\text{total}} = E + E_R$$

$$\text{Entropie } S_{\text{total}} = S + S_R$$

Wir betrachten dazu ein System mit Entropie $S(E, \lambda)$ im Gleichgewicht mit einem Reservoir der Temperatur $T = \frac{1}{k_B \beta}$.

Es gilt:

$$\begin{aligned} S_{\text{total}}(E, \lambda) &= S(E, \lambda) + S_R(E_{\text{total}} - E) \\ &= S(E, \lambda) + S_R(E_{\text{total}}) - \underbrace{\frac{dS_R}{dE_R}}_{1/T} \cdot E \quad \text{wegen } E \ll E_{\text{total}} \\ &= S(E, \lambda) - \frac{E}{T} + \underbrace{S_R(E_{\text{total}})}_{\text{Konstante}} \end{aligned}$$

Die Energie des Systems ist bestimmt durch das Maximum der Entropie über E

$$\max_E \left[S(E, \lambda) - \frac{E}{T} \right] + S_R(E_{\text{total}})$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} = \frac{1}{T(E, \lambda)} = \frac{1}{T} \rightarrow \text{auflösen nach } E \text{ ergibt } E = E(T, \lambda)$$

Damit ergibt sich für die Gesamtentropie bei $E = E(T, \lambda)$

$$S_{\text{total}} = S_{\text{total}}(T, \lambda) = \underbrace{S(E(T, \lambda), \lambda) - \frac{E(T, \lambda)}{T}}_{-\frac{F(T, \lambda)}{T}} + \underbrace{S_R(E_{\text{total}})}_{\text{Konstante}}$$

Wir können also die Gesamtentropie des Systems durch die freie Energie $F(T, \lambda)$ ausdrücken (bis auf eine nicht relevante, konstante Verschiebung). Die freie Energie tritt hierbei an die Stelle von $S(E, \lambda)$ des zu beschreibenden Systems, welches mit einem großen Reservoir der Temperatur T Wärme austauscht. Der zusätzliche Term $-E(T, \lambda)/T$ beschreibt dabei die Entropie des Reservoirs (bis auf Konstante).

Anhand der freien Energie $F(T, \lambda)$ können offene Systeme (System + Reservoir) genauso einfach beschrieben werden wie abgeschlossene Systeme.

Aus dem Prinzip der Entropie-Maximierung wird (wegen des Vorzeichens) eine Minimierung der freien Energie (bei endlichen Temperaturen).

Physikalische Interpretation der freien Energie:

Wir betrachten dazu einen isothermen Prozess (bei konstanter Temperatur wegen Kopplung an ein Temperaturreervoir / Wärmebad)

$$dW_{qs} \stackrel{1.HS}{=} dE - dQ_{qs} \stackrel{2.HS}{=} dE - TdS = dE - d(TS) = d(E - TS) = \underline{\underline{dF}}$$

da T konstant

Die freie Energie F gibt also die bei isothermen Prozessen extrahierbare Arbeit an, also den Teil von $E(S, \lambda)$ der "frei" ist, Arbeit zu verrichten.

Berechnung der freien Energie

In unserer obigen Herleitung haben wir die freie Energie $F(T, \lambda)$ aus einer bekannten Entropie $S(E, \lambda)$ explizit "von Hand" berechnet:

- Berechnung von $\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{\lambda} = \frac{1}{T(E, \lambda)}$
- Invertierung zu $E = E(T, \lambda)$
- Einsetzen in $\frac{1}{T} F(T, \lambda) = \frac{E(T, \lambda)}{T} - S(E(T, \lambda), \lambda)$

In der Praxis kommt dieses Rechenschema eher selten zur Anwendung, da es eine viel elegantere Berechnung der freien Energie gibt, die eine tiefe Verbindung zur Zustandssumme $Z(\beta, \lambda)$ im kanonischen Ensemble gibt

$$F(T, \lambda) = -k_B T \ln Z(\beta, \lambda)$$

Dieser generelle Zusammenhang lässt sich auf vielerlei Weisen herleiten. Hier wollen wir drei verschiedene Wege aufzeigen:

1) Sattelpunktsnäherung

Wir können die kanonische Zustandssumme schreiben als

$$Z(\beta, \lambda) = \sum_r e^{-\beta E_r} = \int dE \underbrace{e^{\frac{1}{k_B} S(E, \lambda)}}_{k_B S(E, \lambda) = S(E, \lambda)} \underbrace{e^{-\beta E}}_{\text{mit } \tilde{E} = E/N, \tilde{S} = S/N} = N \cdot \int d\tilde{E} e^{N \left[\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E} \right]}$$

Das Integral über $\tilde{E}$ ist dominiert durch ein scharfes Maximum (für $N \gg 1$) bei dem Wert von $\tilde{E}$ der $\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E}$ maximiert (Wettstreit zwischen $e^{S(E)}$ und $e^{-\beta E}$) $\rightarrow$ Sattelpunktsnäherung

$$\max_{\tilde{E}} \left(\frac{1}{k_B} \tilde{S}(\tilde{E}, \lambda) - \beta \tilde{E} \right) \rightarrow \frac{1}{k_B} \frac{\partial \tilde{S}}{\partial \tilde{E}} = \beta = \frac{1}{k_B T} \rightarrow \tilde{E} = \tilde{E}(T, \lambda) \text{ bzw. } E(T, \lambda)$$

$$\ln Z(\beta, \lambda) = N \cdot \max_{\tilde{E}} (\dots) = \frac{1}{k_B} S(E(T, \lambda), \lambda) - \frac{1}{k_B T} E(T, \lambda) = -\frac{1}{k_B T} F(T, \lambda) \quad \checkmark$$

2) Differentiale der Zustandssumme

Betrachte $\ln Z(\beta, V, N)$ als thermodynamische Größe via ihre Differentiale

$$d \ln Z(\beta, V, N) = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial V} dV + \frac{\partial \ln Z}{\partial N} dN$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_r e^{-\beta E_r} = -\frac{1}{Z} \sum_r E_r e^{-\beta E_r} = -\sum_r p_r \cdot E_r = -\langle E_r \rangle = \underline{\underline{-E}}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Z}{\partial V} &= \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial V} \sum_r e^{-\beta E_r(V, N)} = -\beta \frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial V} e^{-\beta E_r} = -\beta \sum_r p_r \frac{\partial E_r}{\partial V} = -\beta \left\langle \frac{\partial E_r}{\partial V} \right\rangle \\ &= \underline{\underline{\beta \cdot p}} \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial N} = -\beta \frac{1}{Z} \sum_r \frac{\partial E_r}{\partial N} e^{-\beta E_r} = \underline{\underline{-\beta \mu}}$$

$$\rightarrow d \ln Z = -E d\beta + \beta p dV - \beta \mu dN$$

$$\begin{aligned} \rightarrow d(\ln Z + E\beta) &= \beta (dE + p dV - \mu dN) \\ &= \frac{1}{k_B} \underbrace{\left(\frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \right)}_{dS} \end{aligned}$$

Bis auf eine Konstante S_0 gilt deshalb

$$S = S_0 + k_B (\ln Z + \beta E)$$

Zur Bestimmung von S_0 betrachte den Grenzfall $T \rightarrow 0$ bzw. $\beta \rightarrow \infty$.

Mit einer Grundzustandsenergie E_0 gilt dann

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} = e^{-\beta E_0} \left(1 + \underbrace{\sum_{r'} e^{-\beta (E_{r'} - E_0)}}_{\rightarrow 0 \text{ für } \beta \rightarrow \infty} \right)$$

$$\rightarrow \ln Z \xrightarrow{T \rightarrow 0} -\beta E_0, \quad E \xrightarrow{T \rightarrow 0} E_0 \rightarrow S = S_0 + k_B (\ln Z + \beta E) \xrightarrow{T \rightarrow 0} S_0 \stackrel{3.43}{=} 0$$

Damit haben wir gezeigt:

$$k_B \ln Z = S - \frac{1}{T} E = -\frac{1}{T} (E - TS) = -\frac{1}{T} F \rightarrow F = -k_B T \ln Z \quad \checkmark$$

3) Gibbs Entropie

Wir können die freie Energie auch sehr elegant via die Gibbs Entropie berechnen:

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_{\text{Gibbs}} &= - \sum_r p_r \cdot \ln p_r & p_r &= \frac{1}{Z} e^{-\beta E_r} \\ &= - \sum_r p_r \cdot (-\ln Z - \beta E_r) \\ &= \ln Z + \beta \langle E \rangle\end{aligned}$$

$$\rightarrow -k_B T \ln Z = \langle E \rangle - TS_{\text{Gibbs}} = E - TS = F \quad \checkmark$$

Dieser nun auf unterschiedliche Art und Weisen hergeleitete Zusammenhang zwischen der freien Energie und dem Logarithmus der kanonischen Zustandssumme ist es, der in der Praxis für gewöhnlich zum Einsatz kommt.

Legendre - Transformation

An dieser Stelle können wir noch einmal zu der Legendre-Transformation zwischen Energie $E(S, V)$ und freier Energie $F(T, V)$ und fragen warum diese mit $F(T) = E(S) - TS$ nicht der oben besprochenen symmetrischen Form entspricht. Der tieferliegende Grund ist, daß hier mit nicht konjugierten Variablen gearbeitet wird, denn tatsächlich ist die konjugierte Variable der Energie E nicht die Temperatur T , sondern vielmehr die inverse Temperatur $\beta = \frac{1}{k_B T}$.

Eine bessere Formulierung der Legendre-Transformation sollte daher in den dimensionslosen Variablen

$$\mathcal{Z}(E) = \frac{S(E)}{k_B} \quad \text{und} \quad \mathcal{F}(\beta) = \beta F(T)$$

erfolgen, für die gilt

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial E} = \frac{1}{\Theta} = \frac{1}{k_B T} = \beta \quad \quad \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \beta} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z = E$$

In diesen Größen läßt sich die Legendre-Transformation denn in symmetrische Form bringen

$$\mathcal{F}(\beta) + \mathcal{Z}(E) = \beta E$$

Extremalbedingungen

Der zweite Hauptsatz besagt $dS \geq \frac{1}{T} dQ = \frac{1}{T} (dE + p dV)$ für jeden Prozess.

Für abgeschlossene Systeme ($dE = dV = 0$) folgt daraus $dS \geq 0$, d.h. alle spontanen Prozesse erhöhen die Entropie, bis sie ihren Maximalwert erreicht hat.

Daraus folgen unmittelbar die Extremalbedingungen für die thermodynamischen Potentiale. Für die freie Energie gilt

$$dF = d(E - TS) = dE - SdT - TdS \stackrel{2.HS}{\leq} dE - SdT - dE - p dV = -SdT - p dV$$

Bei fester Temperatur und festem Volumen ($dT = dV = 0$) folgt

$dF \leq 0 \rightarrow F$ ist im Gleichgewicht minimal

(In einem Gleichgewichtszustand gilt dann $dF = -SdT - p dV$, wie oben.)

Die Minimierung der freien Energie impliziert einen Wettstreit zwischen Energie und Entropie, zwischen "Ordnung" und "Unordnung":

$$F = E - TS$$

Gewichtung
|
F = E - TS
/ \
Ordnung Unordnung

Bei hohen Temperaturen wird die Unordnung stärker gewichtet, bei niedriger die Ordnung. Dies läßt uns vermuten, daß es als Funktion der Temperatur einen Phasenübergang zwischen einer geordneten Phase (bei tiefen Temperaturen) und einer ungeordneten Phase (bei hohen Temperaturen) geben kann.

→ Thema der Vorlesung nach der Winterpause

Analog zur freien Energie läßt sich für die anderen thermodyn. Potentiale herleiten

$$\text{Enthalpie } dH = d(E + pV) = dE + p dV + V dp \stackrel{2.HS}{\leq} T dS + V dp \xrightarrow{dS=dp=0} dH \leq 0, H \text{ minimal}$$

$$\text{freie Enthalpie } dG = d(E + pV - TS) \leq V dp + S dT \xrightarrow{dp=dT=0} dG \leq 0, G \text{ minimal}$$

Alle thermodynamischen Potentiale streben im Gleichgewicht bei festgehaltenen natürlichen Variablen einem Minimum zu.

Thermodynamische Kräfte + Maxwell-Relationen

Für die freie Energie $F(T, V)$ haben wir $\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$, so daß wegen

$$dF = -p dV - S dT \quad \text{folgt}$$

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

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

Dies ist eine der vier Maxwell-Relationen. Die restlichen drei ergeben sich aus analogen Rechnungen für die anderen drei thermodynamische Potentiale

Energie

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

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

Enthalpie

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

freie Enthalpie

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

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

thermodynamische Kräfte

Maxwell-Relationen