

c) Lösung

• Ersetze zusammen mit dem Tausch von S zu T U durch

$$F(T, V, N) = U(S(T, V, N), V, N) - TS(T, V, N) \quad (5.6)$$

• Es folgt:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial T} - S - T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (5.7)$$

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \quad (5.8) \quad \text{Volle Information}$$

• In differentieller Form:

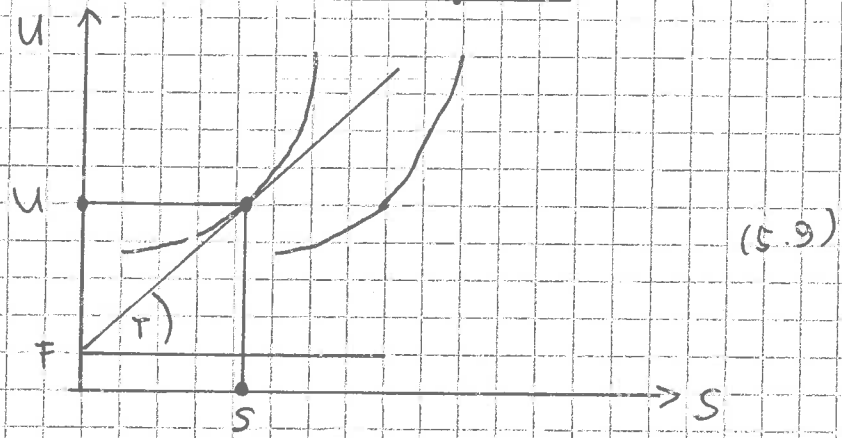
$$dF \stackrel{(5.6)}{=} dU - d(TS) \stackrel{(2.5)}{=} TdS - PdV + \mu dN - TdS - SdT$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (5.9)$$

• Inverse Legendretransformation?

• Bsp. Mechanik $L \leftrightarrow H, q \leftrightarrow p$?

d) Geometrischer Hintergrund



$$T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad T = \frac{U-F}{S}, \quad F = U - TS \quad (5.10)$$

(F, T) : Satz von Tangenten, (U, S) Einhüllende

5.2. Thermodynamische Potentiale

• Sind Legendre transformierte von $U(S, V, N)$

- Freie Energie oder Helmholtz potential:

$$F = U[S] = U - TS, \quad S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad (5.11)$$

- Enthalpie:

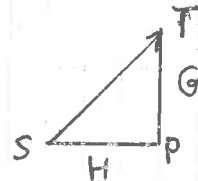
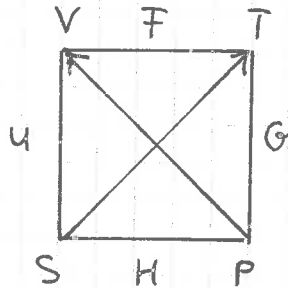
$$H = U[V] = U + PV, \quad V = \frac{\partial H}{\partial P} \quad (5.12)$$

- Gibbsche freie Energie oder Gibbs potential

$$G = U[S, V] = U - TS + PV, \quad S = -\frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P} \quad (5.13)$$

• Gedankenstütze:

So viel Thermo Physik
Hätte uns fast geschafft



$$G = H - ST \quad (5.14)$$

- Großkanonisches Potenzial:

$$\Omega = U[S, N] = U - TS - \mu N, \quad S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (5.15)$$

- Vollständige Transformation:

$$U[S, V, N] = U - TS + PV - \mu N \stackrel{(2.22)}{=} 0 \quad (5.16)$$

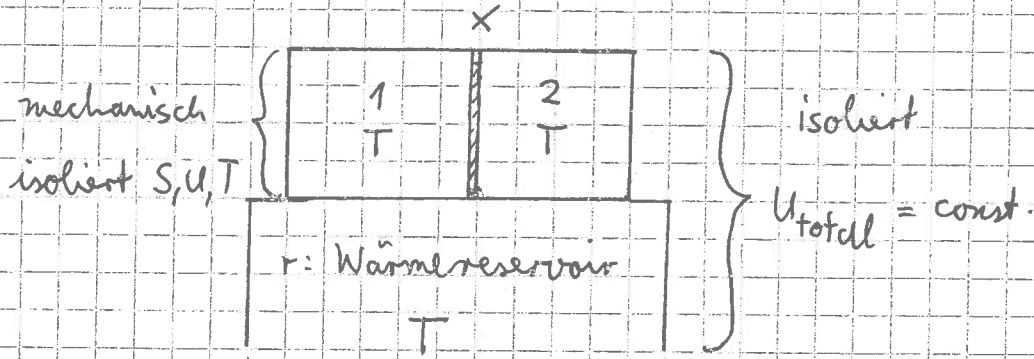
T, P, μ sind keine brauchbaren Koordinaten, da sie nach (2.24) (Gibbs-Duhem) gegenseitig abhängig sind.

Sie können eine extensive Größe nicht beschreiben.

5.3. Extremalprinzipien in Legendre-transformierten Darstellungen

a) Freie Energie

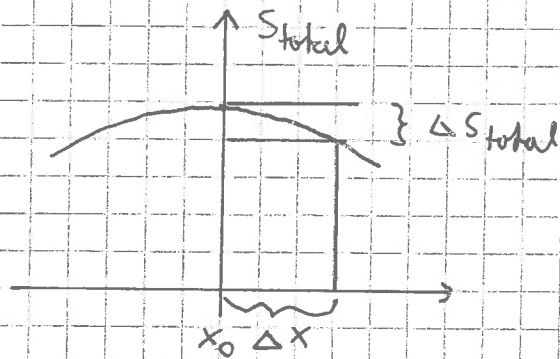
i) System



- Zwangsbedingung X (z.B. $X = V^{(1)}$)
- Gleichgewicht bei $X = X_0$ nach Entfernen der Hemmung.

ii) Auslenkung aus dem Gleichgewicht.

$X_0 \rightarrow X_0 + \Delta X$



$$\Delta S_{total} = S_{total}(X_0 + \Delta X) - S_{total}(X_0)$$

$$= \underbrace{\Delta S^{(1)} + \Delta S^{(2)}}_{\Delta S} + \Delta S^r \leq 0 \quad (5.17)$$

• $\Delta U_{total} = \Delta U + \Delta U^r = \Delta U + \Delta Q^r = 0 \quad (5.18)$

• $\Delta Q^r = T \Delta S^r \stackrel{(5.18)}{=} -\Delta U, \quad \Delta S^r = -\frac{\Delta U}{T} \quad (5.19)$

• In (5.17): $\Delta S - \frac{\Delta U}{T} \leq 0 \quad (5.20)$

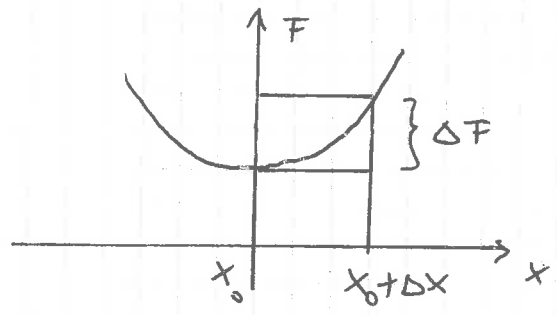
$$\Delta U - T \Delta S \geq 0 \quad (5.21)$$

iii) Freie Energie

• $dF = dU - TdS - SdT \quad (5.22)$

• Isothermer Prozess

$$\Delta F = \int_{x_0}^{x_0 + \Delta x} dF \stackrel{(5.22)}{=} \Delta U - T \Delta S \stackrel{(5.21)}{>} 0 \quad (5.23)$$



21.6.

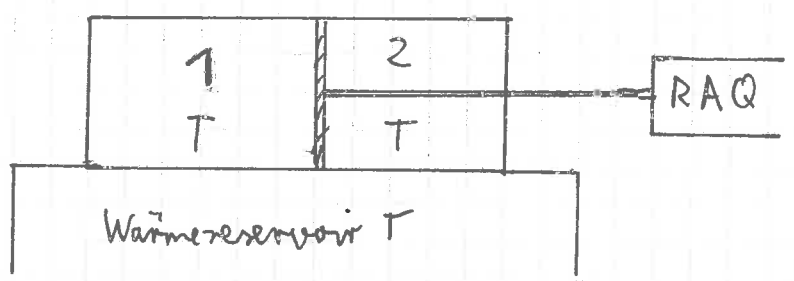
iv) Prinzip der minimalen freien Energie

Ein System werde durch innere Zwangsbedingungen x gekennz. und durch Kontakt mit einem Wärmereservoir auf der Temperatur T gehalten. Löst man die Zwangsbedingung, so nimmt x einen Wert an, für den die freie Energie $F(T = \text{const}, x)$ minimal ist.

• Gleichgewichtsbedingung:

$$dF = d(U - TS) = \underbrace{dU}_{dU_{\text{total}}} - T dS = 0 \quad (5.24)$$

v) Bedeutung der freien Energie



• Arbeitsaufnahme der RAQ nach dem 1. HS.

$$\begin{aligned} \Delta W_{\text{rev}}^{\text{RAQ}} &= -\Delta U_{\text{total}} \stackrel{(5.18)}{=} -\Delta U - \Delta Q^{\text{r}} \\ &= -\Delta U - T \Delta S^{\text{r}} \stackrel{(5.17)}{=} -(\Delta U - T \Delta S) = -\Delta F \quad (5.25) \end{aligned}$$

$$\Delta W_{irr}^{RAQ} < \Delta W_{rev}^{RAQ}$$

$$\Delta W^{RAQ} \leq -\Delta F \quad (5.26)$$

Die isotherme Abnahme der freien Energie beschreibt also die maximal mögliche Arbeitsleistung des Systems samt angekoppeltem Wärmereservoir. Somit ist die freie Energie aufzufassen als Arbeitspotenzial bei konstanter Temperatur

b) Enthalpie $H = U + PV$

- Wird minimal bei spontanen isobaren Prozessen.
- Das isobare Arbeitspotenzial ist $\Delta W^{RAQ} = -\Delta H$
- Ist gleich dem isobaren Wärmehalt $dQ = (dH)_{p,N}$ (5.28)
 vgl. $dQ = (dU)_{v,N}$, $dW = (dF)_{T,N}$ (5.27)

c) Gibbspotenzial $G = U - TS + PV$

- In spontanen isothermen und isobaren Prozessen nimmt das Gibbspotenzial ein Minimum an.
- Es ist das isotherm-isobare Arbeitspotenzial
- In einem ein-komponentigen System gilt:

$$G \stackrel{\text{Def.}}{=} U - TS + PV \stackrel{\text{Euler}}{=} \mu N \quad (5.29)$$

Deshalb: $\mu = \frac{G}{N}$ (5.30)

und das chemische Potenzial ist das molare Gibbspotenzial

- Vielkomponentensysteme (aus der Eulergleichung):

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots + \mu_r N_r \quad (5.31)$$

26.6.15.

5.4. Maxwellbeziehungen

a) Differenzielle Form. der Potentiale

$$dU = TdS - PdV + \mu dN \quad (5.32)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (5.33)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (5.34)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (5.35)$$

$$d\Omega = -SdT - PdV - N d\mu \quad (5.36)$$

b) Integrabilitätsbedingungen

- (5.32) - (5.36) sind vollständige Differenziale, deshalb folgt z.B. aus (5.33):

$$(5.37): \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial V} \left(- \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(- \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}$$

α (isotherme Expansion
je Wärme flux)⁻¹

(isochorer Druckanstieg mit
der Temperatur)

- „Maxwellbeziehungen“ verknüpfen Materialkonstanten
- Die experimentelle Verifizierung der Integrabilitätsbedingungen bestätigt die Existenz der Fundamentalbeziehungen.